ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 10 OCTOBRE 1927.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES BARROIS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président s'exprime en ces termes :

La Section de Physique générale de l'Académie vient d'être frappée, en la personne d'un de ses correspondants qui lui faisaient le plus d'honneur, **SVANTE ARRHENIUS**.

Né au château de Wijk, près Upsal, le 10 février 1859, Arrhenius a illustré son nom au service de la Science — on pourrait dire de toutes les sciences — en appliquant à leur progrès commun sa maîtrise dans la Chimie physique.

Inspiré par quelques idées fondamentales, claires, tirées pour la plupart de son propre fonds, il employa son énergie, d'imperturbable façon, à remonter aux causes des phénomènes naturels les plus mystérieux, comme

à des conséquences nécessaires de ses principes physiques.

Il avait, il est vrai, puissamment contribué au développement de cette science par ses travaux relatifs à l'étude des électrolytes et du mécanisme de leur conductibilité. L'idée reçue que dans une solution saline l'électricité était transportée par des ions préexistants fut ici son point de départ; mais au lieu de supposer, avec Clausius, que le nombre des molécules ionisées était infime et inaccessible à l'analyse, il émit l'hypothèse plus hardie d'une dissociation notable du sel dissous, dissociation croissant avec la dilution, au point de devenir totale pour une dilution infinie.

L'idée que dans une dissolution normale de sel marin les trois quarts du sodium et du chlore pouvaient être à l'état de liberté n'était pas de celles que les chimistes pouvaient accepter sans preuves. Arrhenius sut la fournir en deux séries d'expériences.

Pour les électrolytes, en effet, l'expérience indiquant que l'abaissement moléculaire du point de congélation était beaucoup plus grand qu'on ne devait s'y attendre, il fit voir que cette anomalie était explicable si l'on admettait que 75 pour 100 des molécules étaient dédoublées en ions chlore et sodium, dont chacun est, au point de vue de la pression osmotique, l'équivalent d'une molécule.

La justesse de cette interprétation se trouva vérifiée par la mesure de la conductibilité électrique, qui fournit ainsi un deuxième moyen de déterminer le degré de dissociation du sel. Or le nombre fourni par la méthode électrique est presque identique à celui qu'on déduit de l'abaissement du point de congélation.

Cette concordance remarquable, entre les résultats d'expériences faites dans des domaines aussi différents que ceux de la chaleur et de l'électricité, a dissipé tous les doutes que l'on pouvait conserver, et l'hypothèse de la dissociation électrolytique est aujourd'hui universellement acceptée. Les ions, seuls, déterminent les réactions.

Depuis lors, cette théorie a permis de résoudre un grand nombre de questions chimiques importantes et fait disparaître des anomalies jusque-là inexpliquées. Une représentation mécanique a même pu être donnée de la manière dont se produisent les forces électromotrices qui depuis Volta et Galvani faisaient l'objet de perpétuelles discussions.

Mais la destinée de l'hypothèse de la dissociation ionique n'était pas de rester limitée, dans son application, aux électrolytes. Dès 1887 Arrhenius expliquait, par l'ionisation, la conductibilité que les gaz acquièrent quand ils sont parcourus par une décharge électrique ou éclairés par la lumière ultraviolette. On sait quel développement a pris cette idée depuis la découverte des rayons X.

A mesure que s'étendait la portée de ses conceptions, et que se précisaient les relations existantes entre l'affinité, la conductibilité et le degré de dissociation des corps, le génie d'Arrhenius pénétrait plus profondément dans les secrets de la matière et la connaissance de ses propriétés. Il éclairait le chemin qui mène à la grande énigme, posée au terme de toutes les préoccupations intellectuelles qui n'ont pas une portée pratique immédiate, à l'explication de la constitution de l'univers.

Les solutions qui de loin en loin ont été proposées par les philosophes, par les naturalistes, ont toujours reflété l'état de la science de leur époque. Il sembla à Arrhenius que l'épanouissement moderne des sciences physiques et chimiques justifiait l'introduction de quelques parties nou-

velles dans l'exposé du développement du système de l'univers. L'accueil fait à ses idées par le monde savant apprit à quel point il y réussit.

Il eut l'intuition que la pression de radiation, calculée par Maxwell, valeur longtemps ignorée ou négligée, pouvait fort utilement conduire à la compréhension et à l'explication de beaucoup de phénomènes cosmogo-

niques, jusqu'alors mystérieux.

Avant qu'il fût question de l'indestructibilité de l'énergie, les études cosmogoniques ne s'occupaient que d'une seule question, à savoir comment la matière s'était groupée de façon que les corps célestes aujourd'hui connus aient pu en procéder? La découverte de l'indestructibilité de l'énergie allait rendre plus ardus encore les problèmes cosmogoniques. Arrhenius contribua à les élucider en montrant comment les nébuleuses peuvent être le produit de soleils, et inversement comment des soleils peuvent se former à l'aide de nébuleuses. Il fit voir que dans les corps qui se trouvent à l'état de soleils, l'énergie est dissipée ou détériorée, et qu'elle est au contraire améliorée dans ceux qui sont à l'état de nébuleuses.

De tout temps cette évolution alternante a pu se produire, comme elle se produit actuellement. Depuis les temps reculés, les plus lointains, la matière et l'énergie n'ont fait que changer de forme et de lieu dans l'espace.

Ce qui domine toute l'œuvre d'Arrhenius, c'est le plan harmonieux qui y préside; c'est la volonté arrêtée d'expliquer les grands phénomènes de la nature par le jeu des lois physiques connues; c'est le talent admirable qu'il

déploie, pour arriver au but.

Que l'on rappelle ses idées sur l'origine des rayons cathodiques, qui, par leur enroulement dans le champ magnétique terrestre, produisent les aurores boréales et expliquent les chevelures cométaires ainsi que leur courbure, ou que l'on rappelle ses conclusions sur l'âge de la Terre, sur la composition de l'atmosphère, sur celle des mers disparues, sur les variations des températures et des climats terrestres au cours des temps géologiques, on se plaît à reconnaître que son *Précis de Physique cosmique*, que sa *Physique du volcanisme* marquent parmi les plus solides et originales contributions de notre temps à la Cosmogonie et aux problèmes fondamentaux de la Géologie.

Mais ce qu'il nous importe surtout de rappeler en ce moment, c'est qu'Arrhenius, Professeur à l'Université de Stockholm, premier Lauréat du prix Nobel, Président de l'Institut Nobel des Sciences, Vice-Président de la Fondation Nobel et Grand Officier de notre Légion d'honneur, a acquis des titres spéciaux à la reconnaissante admiration des savants français

par les conférences de Chimie physique qu'il voulut bien leur faire il y a quelques années à la Sorbonne et à la Société française de Physique. Ils me permettent de joindre dans ce dernier hommage l'écho des applaudissements d'alors, aux regrets de ce jour de deuil, en témoignage de nos sentiments unanimes envers celui qui occupa une si grande place dans la science contemporaine, où il maintint si brillamment les plus belles traditions des grands noms, des noms immortels de la Suède savante.

M. le Président souhaite la bienvenue à MM. Lazareff et Navachine, membres de l'Académie des Sciences de Russie, M. Stefan Minovici, professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest, et à M. C. Zenghelis, professeur à l'Université d'Athènes, qui assistent à la séance.

ÉLECTRICITÉ. — Sur le calcul de la chaleur dégagée par les courants de haute fréquence. Note de M. Ch. Fabry.

Dans une récente Communication à l'Académie (†), M. d'Arsonval a appelé l'attention sur le fait suivant : lorsqu'un tissu ou une cuve à électrolyse sont traversés par un courant alternatif de haute fréquence, la quantité de chaleur dégagée ne peut pas être calculée par la loi de Joule au moyen de la résistance et du courant mesuré par un ampèremètre thermique. L'importance de ce fait est considérable dans l'emploi des courants de haute fréquence, que la thérapeutique doit aux belles recherches de M. d'Arsonval.

Pour expliquer la discordance entre le dégagement de chaleur mesuré et celui que donnerait la loi de Joule, M. d'Arsonval fait intervenir l'effet de capacité de la cuve, et admet qu'il s'y produit, en plus de l'effet Joule, un dégagement de chaleur « par suite de phénomènes d'hystérésis ou de viscosité diélectrique ».

Je me propose de soumettre au calcul le problème étudié expérimentalement par M. d'Arsonval. On verra que l'effet de capacité explique réellement les faits observés, mais qu'il ne paraît pas nécessaire de faire intervenir un échauffement dû à l'hystérésis diélectrique; la loi de Joule explique tout, en tenant compte du simple fait que le courant mesuré à l'ampèremètre est la superposition d'un courant de conduction et d'un

⁽¹⁾ Comptes rendus, 185, 1927, p. 324.

courant de capacité, et que le premier seul dégage de la chaleur, le second étant déwatté.

Soit donc une cuve, munie de deux électrodes métalliques, et contenant un liquide; les propriétés de ce corps seront définies par une constante diélectrique K (rapportée, comme d'habitude à K=1 pour le vide) et une résistivité ρ (en unité électromagnétique C.G.S). La cuve a une capacité C et une résistance R. En exprimant ces deux quantités en unités électromagnétiques, des propriétés bien connues donnent :

$$C = \frac{a}{4\pi} \frac{K}{e^2},$$

$$R = \frac{\rho}{a}.$$

Dans ces formules, v est le rapport des unités (numériquement égal à la vitesse de la lumière) et a une quantité, homogène à une longueur, qui dépend de la forme et de la dimension des électrodes, et qu'il est inutile d'expliciter. Comme exemple, si les électrodes étaient deux larges plateaux de surface S séparés par une petite épaisseur e on aurait $a = \frac{S}{e}$.

Ceci posé, appliquons aux électrodes une différence de potentiel sinusoïdale, de pulsation ω et de valeur efficace E. La cuve se comportera comme l'ensemble d'une résistance R et d'une capacité C mises en parallèle. La résistance sera traversée par un courant watté de valeur efficace I, qui dégagera par seconde une quantité de chaleur (exprimée en unité de travail)

$$P = RI_1^2.$$

La capacité sera traversée par un courant déwatté I₂ qu'i ne dégagera pas de chaleur. Ces deux courants étant en quadrature de phase, le *courant total* I qu'indique l'ampèremètre sera donné par

$$(4) I^2 = I_4^2 + I_2^2.$$

Il ne reste plus qu'à expliciter les valeurs de I, et I₂ pour achever de résoudre le problème. Des formules classiques donnent

$$I_{t} = \frac{E}{R},$$

(6)
$$I_2 = \omega CE.$$

En éliminant I₂ et E entre les équations (4), (5), (6), puis en rempla-

çant C et R par leurs valeurs (1) et (2), on obtient

(7)
$$I^{2} = I_{4}^{2} \left(r + \frac{\omega^{2}}{16 \pi^{2} \nu^{4}} K^{2} \rho^{2} \right).$$

Cette équation donne la relation entre le courant mesuré I et le courant watté I₁ qui intervient seul dans l'expression de la chaleur dégagée. On remarquera que la forme et la disposition des électrodes n'interviennent pas; la même relation est valable pour toutes les cuves.

En portant dans (3) la valeur de I, tirée de (7), on obtient l'expression du dégagement de chaleur en fonction du courant mesuré à l'ampèremètre :

(8)
$$P = \frac{I^2}{a} \frac{\rho}{1 + \frac{\omega^2}{16\pi^2 v^4} K^2 \rho^2}.$$

Dans les expériences de M. d'Arsonval, le courant total I était maintenu constant; la cuve restant la même, a était aussi invariable; on faisait varier seulement la résistivité ρ du liquide. Si les hypothèses que j'ai faites sont exactes, l'équation (8) doit représenter l'allure du phénomène. Or, c'est bien ce qui a lieu. L'expression (8) s'annule pour $\rho = 0$ et pour $\rho = \infty$ (dans ce dernier cas, le courant est entièrement déwatté); en admettant que K est constant, le dégagement de chaleur passe par un maximum pour une valeur de la résistivité

$$\rho_m = \frac{4\pi \sigma^2}{\omega K}.$$

Au lieu de la pulsation ω on peut introduire la longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi \rho}{\omega}$ et l'on obtient

$$\rho_m = \frac{2 \, v \, \lambda}{K}.$$

Dans une de ses séries de mesures, M. d'Arsonval trouve que le maximum de chaleur dégagée a lieu lorsque la cuve a une résistance d'environ 1500 ohms, ce qui correspond à une résistivité d'environ 10¹³ C. G. S. C'est justement la valeur que donne l'équation (10) si l'on admet les valeurs semblables

$$K = 80$$
, $\lambda = 1.3 \times 10^4 \text{ cm} = 130^{\text{m}}$.

Il serait sans doute illusoire de chercher une concordance numérique complète entre la formule (8) et les nombres obtenus expérimentalement, la fréquence n'ayant pas été maintenue parfaitement constante; mais cette

formule représente bien l'allure générale des valeurs observées, et en particulier le fait que le même dégagement de chaleur, à courant égal, est obtenu pour deux valeurs différentes de la résistivité, une forte et une faible. Ceci n'exclut évidemment pas la possibilité d'un dégagement de chaleur dû à l'hystérésis diélectrique, mais il ne paraît pas nécessaire de faire appel à ce phénomène pour expliquer la partie principale des faits observés.

En dehors de son grand intérêt pour la pratique de la d'arsonvalisation, le phénomène découvert par notre confrère pourrait, semble-t-il, être de quelque utilité pour l'étude si difficile des constantes diélectriques des isolants imparfaits.

GÉOLOGIE. — Le marbre de Sarrancolin et les calcaires à Rudistes de la Haute-Garonne. Note de M. H. Douvillé.

Dans une Note précédente (¹) j'ai décrit la succession des couches dans lesquelles on exploite le marbre dit de Sarrancolin et indiqué, d'après un échantillon conservé à Pau dans le musée béarnais, que la Caprine signalée par Bresson en ce point était la Caprina adversa, caractéristique du Cénomanien; l'àge attribué à ces couches se trouvait ainsi confirmé. M. Viennot avait d'abord émis quelques doutes à cet égard, mais dans une Note toute récente (²), après une visite faite au gisement, il a reconnu l'exactitude des observations de Bresson. Comme c'est un des rares points fossilifères de la région, il m'a paru utile de l'examiner à nouveau et de le décrire avec plus de détails.

La coupe que j'avais relevée sur le chemin de Beyrède à Jumet se complète à la base par les schistes noirs signalés par Viennot sur le versant sud de la montagne de la Soule. Ce sont les schistes fissiles qui à Lourdes, comme dans la région de Bagnères-de-Bigorre, sont caractérisés par Parahoplites Deshayesi et représentent l'Aptien inférieur.

Au-dessus se développent des calcaires plus ou moins schisteux, ordinairement bien lités, qui affleurent à la sortie de Beyrède; dans ces couches on voit s'intercaler des assises peu épaisses et plus ou moins lenticulaires d'une brèche polygénique, de couleur foncée, à petits éléments anguleux. Les couches sont à peu près verticales et dirigées N 103° E. Les brèches

⁽¹⁾ Comptes rendus, 183, 1926, p. 826.

^(?) Comptes rendus, 185, 1927, p. 509.

deviennent ensuite plus importantes, les calcaires plus clairs commencent à se charger de taches rouges et l'on passe ainsi aux couches exploitées.

La même succession de couches peut être observée sur les deux lacets du chemin conduisant aux carrières; en particulier on retrouve à leur jonction un banc de brèche bien régulièrement interstratifié dans les couches de calcaire; son origine sédimentaire ne peut faire de doute.

Au-dessus, la carrière du Sud est la plus intéressante; elle se présente comme une excavation étroite et haute paraissant naturelle; l'exploitation a été poussée à sa base. Elle s'effectue au moyen d'un fil d'acier, mis en mouvement rapide par un moteur électrique; il découpe dans la masse très compacte des entailles étroites, tantôt verticales, tantôt horizontales, et celle-ci se trouve ainsi débitée en blocs réguliers très volumineux. On dirait que les surfaces planes ainsi produites ont été faites tout exprès pour montrer aux géologues la texture de la roche.

La première de ces coupes au sud de la carrière a été pratiquée à peu près dans la direction des couches; elle a environ 4^m de hauteur sur une longueur double. La roche est presque blanche avec quelques rares marbrures rouges à l'entrée; elle présente une vingtaine de belles sections de Caprina adversa; ce sont des valves supérieures entières. Elles montrent bien les caractères de l'espèce, division de la valve supérieure par une cloison médiane et sur le limbe, bifurcation des lames radiantes.

Deux autres coupes parallèles ont été faites, la seconde à 3^m de distance et la troisième à 2^m, mais celle-ci seulement sur la moitié de la hauteur. Enfin au delà une nouvelle masse de 5^m d'épaisseur porte la trace d'une ancienne exploitation. On arrive ainsi au mur de la couche exploitée qui est constitué par un calcaire dur presque blanc où abondent les valves de la Caprina adversa; mon gendre, M. Colson, ingénieur en chef des Ponts et Chaussées à Pau, et son fils qui m'accompagnaient, ont pu en détacher, non sans difficulté, et avec une masse de carrier, plusieurs valves supérieures. C'est un véritable banc de Caprines tout à fait comparable au prémier, et qui rappelle le célèbre gisement de Saint-Trojan,

Le marbre bréchique se trouve ainsi compris entre deux bancs réguliers de Rudistes, avec lesquels il fait corps, et son origine sédimentaire ne peut être contestée; on y a trouvé également la *Caprina adversa*, mais seulement à l'état de fragments (Musée de Pau).

Quelle est la composition de ce marbre? C'est une brèche de texture très irrégulière formée de lambeaux de couleurs différentes comme fondus ensemble. Ce qui frappe tout d'abord ce sont les fragments d'un rouge vif,

d'autres sont orangés clairs, gris ou même presque blancs; l'ensemble est de couleur claire. Quelques lambeaux plus volumineux et de forme irrégulière présentent une structure nettement rubanée. Tous ces éléments paraissent s'être déposés en des points voisins et avoir été mélangés par l'agitation des eaux; les fragments rubanés sont peut-être de formation plus lointaine ou un peu plus anciens, mais ils sont en tout cas intimement liés aux Calcaires à Caprines. En réalité on retrouve là le mode de formation des brèches sédimentaires, si bien mis en lumière par J. de Lapparent; elles comprennent un mélange d'éléments presque contemporains ou à peine plus anciens provenant du large, auxquels viennent s'ajouter des éléments étrangers empruntés au rivage ou à des hauts-fonds; il n'est pas douteux ici que les taches d'un rouge vif, si caractéristiques de ce marbre, ne proviennent du délayage par les eaux agitées, des couches rouges du Permien, affleurant dans le voisinage.

Ce mélange d'éléments divers marque des périodes d'agitation qui par intermittences viennent interrompre la sédimentation régulière. Je les ai attribuées à des secousses sismiques toujours localisées dans le temps et dans l'espace; ce qui explique bien l'allure très irrégulière des brèches sédimentaires.

Les calcaires marbres se prolongent au delà de la couche exploitée sur une centaine de mètres; ils sont toujours tachés de rouge. Vers la fin j'ai recueilli un fragment pétri de Rudistes avec une *Caprina adversa* de plus petite taille que celles de la carrière.

Au delà les calcaires deviennent plus foncés en bancs plus minces; il semble que ce soit un retour des calcaires gris lités du nord de la coupe; ceux-ci compris entre le Cénomanien et les Schistes noirs représentent incontestablement l'Albien; c'est à ce niveau que se développent ici les brèches polygéniques sédimentaires.

Les couches à Caprina adversa formeraient ainsi un synclinal au milieu de l'Albien. C'est exactement la situation des marbres brèches, de couleur claire, tachés de jaune et de rouge, que j'ai signalés en 1918 au nord d'Argelès, et qui renferment également Caprina adversa; ils forment une butte comprise entre des couches de brèches polygéniques: au Nord ces brèches affleurent jusqu'aux premières maisons de Salles et correspondent aux calcaires lités de Beyrède, tandis qu'au Sud, elles sont à bien plus gros éléments et se prolongent jusqu'au village de Sère. Cet ensemble représente la retombée d'un pli dont le noyau jurassique apparaît immédiatement au Nord.

Le puissant massif calcaire albo-cénomanien que je viens de décrire et qui s'étend sur près d'un kilomètre entre Beyrède et Jumet joue un rôle très important dans la structure de la région; quelles sont ses relations avec la zone cénomanienne définie au Nord par Corez?

Quels que soient les accidents qui l'ont affecté après son dépôt, il est certain que les couches qui le constituent se prolongeaient à l'Est par les calcaires rubanés et les marbres brèches de Sost en Barousse et de Saint-Béat, reposant comme à Jumet sur le Trias. Interrompue un instant à Boutx par la remontée du soubassement (Ophite, Jura), la bande calcaire reparaît à Las Pales sous la forme d'un calcaire moins métamorphique à Rudistes, dans lequel Roussel a signalé Horiopleura Lamberti. De là elle remonte au Nord au-dessus du dôme de la Barousse, pour former les roches pittoresques qui couronnent le Gars et le Cagire et reposent sur les couches à Plicatules de l'Aptien supérieur. Elle redescend au Nord avec les marbres blancs grossiers d'Arguenos, surmontant l'Ophite et se prolongeant sur la pente au sud du col des Ares, où ils présentent des indices de rubanement.

Au delà le métamorphisme diminue et les Rudistes reparaissent; ce sont les calcaires à Dicérates de Dufrénoy, calcaires à *Toucasia Lonsdalei* de Leymerie, calcaires à Réquiénies des auteurs; leur faune n'a malheureusement été ni étudiée ni précisée.

D'après les travaux de Leymerie et de Jacob, ils reposent directement sur le Jurassique au delà de l'anticlinal du col des Ares. Plus au Nord, le Crétacé inférieur prend un grand développement, c'est le grès vert de Leymerie, dans lequel ce géologue distingue deux étages; les plis complexes que présente ce système de couches lui ont fait croire à tort qu'ils étaient séparés par une discordance.

A Cier-de-Rivière, l'étage inférieur débute par les schistes fissiles verticaux de l'Aptien inférieur; à leur partie supérieure, viennent s'intercaler des lits d'un calcaire noir rempli de la Serpula calcarea de Leymerie. Ce calcaire devient massif et marmoréen; ce sont les calcaires bitumineux de cet auteur, souvent veinés de blanc ou de jaune et rappelant les marbres Noir antique et Portor. D'après le fragment d'Ammonite figuré par Leymerie sous le nom d'Amm. milletianus (1), ces calcaires remonteraient peut-être

⁽¹⁾ Statistique géologique de la Haute-Garonne, p. 752, pl. E, fig. 1. C'est probablement d'après cette détermination que les schistes fissiles ont été attribués à l'Albien. Or, Leymerie dit seulement que « Munier Chalmas a cru voir une certaine analogie (de cet échantillon) avec une grande variété d'Amm. milletianus, d'Orb., qui existe aux environs du Havre ». En réalité, ce fragment n'est guère déterminable.

de l'Aptien supérieur jusque dans l'Albien inférieur. Quoi qu'il en soit, les calcaires à Rudistes, base du grès vert supérieur de Leymerie, succèdent directement à ces calcaires bitumineux. Au-dessus, se développe, par exemple à Miramont, un puissant système de schistes et de conglomérats, souvent grossiers et formés d'éléments anguleux de diverses grosseurs, quelquefois très volumineux. Leymerie signale dans ces couches Cidaris nobilis et Orbitolina subconcava; c'est le Cénomanien de Carez, et nous venons de voir comment il se relie à celui de Sarrancolin; il est seulement bien plus détritique, et cette différence de faciès marque seulement que ces dépôts se sont effectués dans des conditions différentes.

M. H. LECONTE fait hommage à l'Académie du fascicule 6, tome cinquième de la Flore générale de l'Indo-Chine publiée sous sa direction : Euphorbiacées (fin) par F. Gagnepain et L. Beille; Ulmacées, par F. Gagnepain.

NOMINATIONS.

Les Membres du Bureau de l'Académie sont désignés pour la représenter le jeudi 27 octobre à la cérémonie solennelle organisée par la Société française de Physique à l'occasion du centenaire de la mort d'Augustin Fresnel.

M. MAURICE LUGEON est désigné pour représenter l'Académie à la cérémonie du 70° anniversaire de M. Amé Pictet, qui aura lieu à Genève, le samedi 26 novembre 1927.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de la famille de MARCELIN BERTHELOT et du Comité p'organisation de son Centenaire, M. le Président ouvre en séance un pli cacheté reçu dans la séance du 19 décembre 1859 et inscrit sous le n° 1885.

Ce pli contient une brochure réunissant une partie des bonnes feuilles du tome premier de l'ouvrage intitulé : Chimie organique fondée sur la synthèse.

(Renvoi à l'examen de la Section de Chimie.)

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts invite l'Académie à lui présenter une liste de deux ou trois candidats à la Chaire de Théorie générale des Assurances et Assurances sociales vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers.

(Renvoi à une Commission composée de la Section de Géométrie et de M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques.)

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º Conspectus de la Flore de France ou Catalogue général des espèces, sous-espèces, races, variétés, sous-variétés et formes hybrides contenues dans la « Flore de France », par Georges Roux. (Présenté par M. H. Lecomte.)

2° Une nouvelle théorie des perceptions visuelles et ses applications, par A. Quidor et Marcel A. Herubel.

 3° D. Sensaud de Lavaud, N° 5: Les vitesses critiques d'une voiture automobile. Dandinement et shimmy; N° 6: Causerie scientifique. Dandinement, shimmy et pseudo-shimmy d'une voiture automobile.

4° Alcyonaires provenant des campagnes scientifiques du Prince Albert I^{er} de Monaco, par J. Arthur Thomson.

GÉOMÉTRIE. — Les correspondances C_{23} entre des surfaces de l'espace à quatre dimensions. Note de M. L. Féraud.

J'ai donné (4) la définition générale d'une C_{hk} établie entre deux variétés quelconques. Je ne considérerai ici que les surfaces (V_2) de E_4 dont les caractéristiques sont distinctes.

I. Aucune des familles de caractéristiques n'est composée de courbes planes. — Les surfaces entre lesquelles il est possible d'établir une C_{23} doivent être prises dans une famille dépendant de dix fonctions arbitraires d'un

⁽¹⁾ Comptes rendus, 184, 1927, p. 1630.

argument. Les surfaces S, correspondant à une s donnée, dépendent de deux constantes arbitraires. La correspondance que l'on peut établir entre deux surfaces quelconques (de la famille) est en général bien déterminée. Elle peut dépendre de deux constantes arbitraires au plus; c'est ce qui arrive si l'on prend pour s une surface V₀ qui possède les propriétés suivantes:

1º La suite de Laplace que l'on peut former en partant de cette surface se ferme après avoir décrit un pentagone;

2° Cette suite de Laplace se transforme en elle-même par dualité.

On peut exprimer géométriquement des conditions nécessaires pour que deux surfaces s et S puissent être liées par une C₂₃. On les rapporte à un même système de référence AA, A2A3A4 dans lequel A4, A2 sont les transformées de Laplace de A, A, A, A, A, des tangentes caractéristiques sur ces transformées et AA₃A₄ le plan normal projectif en désignant ainsi le seul plan, non en incidence avec le plan tangent, qui peut être défini d'une manière intrinsèque en partant des éléments des trois premiers ordres de la surface. S₄ et s₄ étant les projections (de sommet A₄) de S et s sur l'hyperplan AA₁A₂A₃ elles se coupent suivant une courbe qui a en A un point quadruple dont les quatre tangentes se confondent avec AA₂. Une deuxième condition nécessaire s'obtient d'une manière analogue en considérant les projections S₃ et s₃ sur l'hyperplan AA, A₂A₄.

II. Une des familles de caractéristiques est formée de courbes planes. — Une des caractéristiques est par exemple contenue dans AA₂A₄. Pour qu'il existe une C23 il sera nécessaire que l'une au moins des transformées de Laplace soit dégénérée. Si s_4 (engendrée par A_4) se réduit à une courbe à chaque s — qui dépend alors de 7 fonctions arbitraires d'un argument correspondent des surfaces S dépendant d'une fonction d'un argument. L'autre transformée s₂ ne peut se réduire qu'à une droite; dans ce cas les couples (s, S) de surfaces entre lesquelles peut exister une C₂₃ dépendent de 8 fonctions d'un argument et S qui correspond à une s donnée ne dépend

que d'une constante arbitraire.

III. Les caractéristiques sont toutes planes. — Une au moins des transformées de Laplace devra être dégénérée et par conséquent se réduire à une droite.

Si une seule transformée se réduit à une droite, à une s quelconque donnée correspondent des surfaces S dépendant d'une fonction arbitraire d'un argument.

Dans le cas où l'on a deux droites focales il est possible d'établir une C₂₃

entre deux surfaces quelconques. Cette correspondance dépend de quatre constantes arbitraires. On peut l'interpréter géométriquement en prenant l'hyperplan des droites focales à l'infini. Les surfaces sont alors de translation et l'on peut définir sur chaque caractéristique un arc affine: on développe cette courbe sur sa parabole osculatrice et l'on prend pour arc affiné un paramètre naturel sur cette parabole.

C₂₃ s'obtieut en liant par des relations linéaires à coefficients constants les arcs affines définis sur les caractéristiques correspondantes des deux surfaces

 $\sigma_1 = a \Sigma_1 + b, \quad \sigma_2 = c \Sigma_2 + d.$

Pour de telles surfaces, possédant deux droites focales, on peut remarquer que dans le déplacement qui intervient dans la définition de C₂₃ les vitesses d'entraînement des points du plan tangent à S sont nulles et l'on peut énoncer la réciproque suivante :

S'il existe entre deux surfaces s et S ayant chacune deux droites focales une correspondance ponctuelle telle qu'il soit possible par un déplacement à deux paramètres d'amener à chaque instant en coıncidence, en même temps que les points homologues les droites focales de S avec celles de s et si de plus dans ce déplacement les vitesses d'entraınement des points du plan tangent à S sont nulles, la correspondance considérée est C_{23} .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une fonction automorphe bornée. Note de M. W. Goloubeff.

Je me propose ici de définir et d'étudier une fonction automorphe et bornée.

I. Définition de la fonction. — Considérons un ensemble dénombrable $\mathfrak{M}_1, \, \mathfrak{M}_2, \, \ldots$, de points situés dans l'intérieur de la circonférence $K, \, (|w|=1)$, et ayant cette circonférence pour ensemble dérivé. Nous pouvons faire passer par tous les points \mathfrak{M}_n une ligne spirale \mathcal{L} qui ne se coupe pas et qui s'approche d'une manière asymptotique de la circonférence K. Si nous considérons les points \mathfrak{M}_n comme des points critiques logarithmiques, nous pouvons former une surface riemannienne (S) simplement connexe dont les feuillets sont réunis le long des arcs de la ligne \mathcal{L} .

Soit w = f(z) une fonction qui donne la représentation conforme de la surface (S) sur l'intérieur du cercle T, ($|z| \le \iota$). La fonction f(z) ainsi définie jouit des propriétés suivantes :

1° Elle est holomorphe et *bornée* à l'intérieur du cercle T, parce qu'on a |f(z)| < 1;

2° Elle est automorphe (fuchsienne).

II. Polynome fondamental. — Il résulte de la construction de f(z) que son polynome fondamental H_0 est un polygone curviligne ayant l'ensemble dénombrable des sommets paraboliques $m_1^0, m_2^0, \ldots, m_n^0, \ldots$, qui sont les images des points \mathcal{M}_n et un sommet-limite ω^0 qui est un point-limite des m_n^0 . On voit bien que la fonction f(z) prend la valeur déterminée \mathcal{M}_n en chaque point m_n^0 et qu'elle est indéterminée en ω^0 et a, pour domaine d'indétermination, en ce point un ensemble de points situés sur la circonférence K.

Comme f(z) est une fonction bornée dans l'intérieur du cercle T, elle prend, d'après la proposition célèbre de M. Fatou, presque partout sur la circonférence T des valeurs bien déterminées : ce sont les affixes de points de la circonférence K et les affixes des points M_n . C'est là le point capital : une fonction automorphe déterminée partout dans le polygone fondamental H_0 et sur sa frontière ne peut être jamais bien déterminée presque partout sur la périphérie de T. On pourrait dire que f(z) existe presque partout sur la périphérie de T parce qu'elle est indéterminée en ω^0 .

3. Appareil analytique. — Soient a_1, a_2, \ldots les zéros de f(z). Si nous désignons par d_n la distance de a_n à la périphérie de T, nous aurons la série Σd_n convergente, d'après un théorème de M. Vitali. Soit c_0 une petite circonférence comprise à l'intérieur de H_0 ayant a_0 pour centre et ρ_0 pour rayon; soient c_1, c_2, \ldots les circonférences équivalentes à c_0 relativement au groupe Γ de la fonction f(z); soit ρ_n le rayon de c_n . Il résulte de la convergence de Σd_n que la série $\Sigma \rho_n$ converge aussi.

L'application de la méthode des images de Schwarz nous amène immédiatement à une fonction f_4 définie à l'extérieur de T par l'égalité

$$f_1\left(\frac{1}{z}\right) = \frac{1}{f(z)},$$

où nous désignons par u une quantité conjuguée à u. Si nous désignons par d'_n $(n=1,2,\ldots)$ les distances des pôles de f_4 à la périphérie de T et par c'_n les circonférences correspondantes, nous pouvons appliquer l'intégrale de Cauchy au contour composé de la périphérie de T et des c'_n . Comme nous pouvons supposer $f_4(\infty) = \infty$, la partie principale de f_4 relativement à ∞ est az + b. Cela posé, on trouve effectivement, par un calcul facile:

$$f(z) = az + b + a\sum \left\{ \frac{\alpha_n z + \beta_n}{\gamma_n z + \delta_n} - \frac{\alpha_n}{\gamma_n} \right\},$$

où le groupe Γ de f(z) est formé des transformations $\binom{\alpha_n \beta_n}{\gamma_n \delta_n}$ et de la transformation unité. Si nous faisons figurer cette dernière dans la somme Σ et si nous posons a=1, nous serons amenés, puisque f(0)=0, à l'expression finale de la fonction automorphe f(z),

(1)
$$f(z) = z \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\gamma_n z + \delta_n) \delta_n}$$

Le développement (1) est partout convergent à l'intérieur de T puisque la série $\sum \frac{1}{\gamma_n}$ converge en même temps que la série $\sum d_n$; à l'extérieur de T le développement (1) représente $f_+(z)$. D'ailleurs, on peut former des fonctions automorphes bornées au moyen des fonctions déjà connues, et particulièrement au moyen des fonctions modulaires et des fonctions de triangle de Schwarz.

D'une manière générale, on peut représenter les fonctions automorphes par des développements analogues à (1) dans les cas :

1° Si la série $\sum \frac{1}{\gamma_n^2}$ converge;

2° Si la mesure de l'ensemble des points de la circonférence T qui n'appartiennent à aucune des périphéries des polygones H_n est nulle.

Tel est, par exemple, le cas des fonctions fuchsiennes de la troisième famille; comme cas classique nous pouvons citer les fonctions simplement et doublement périodiques.

La condition 1° est nécessaire pour que le développement de type (1) soit valable; mais l'exemple de f(z) construite nous montre que la condition 2° n'est nullement nécessaire.

HYDRODYNAMIQUE. — Mouvement rotationnel plan des liquides doués de viscosité, le régime étant permanent et les trajectoires verticales. Note (¹) de M. Grialou.

Les équations différentielles du mouvement sont, avec les notations habituelles (V étant la vitesse et η le tourbillon):

(1)
$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\partial \frac{1}{2} V^2}{\partial x} + 2K \frac{\partial n}{\partial z} = 2\eta w,$$

(2)
$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} - g - \frac{\partial \frac{1}{2} V^2}{\partial z} - 2K \frac{\partial n}{\partial x} = -2 \eta u.$$

⁽¹⁾ Séance du 20 septembre 1927.

Posant H = $\frac{p}{p} + gz + \frac{1}{2}V^2$, il vient

$$-\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x} + 2\mathbf{K}\frac{\partial \eta}{\partial z} = 2\eta w,$$

$$-\frac{\partial H}{\partial z} - 2K \frac{\partial \eta}{\partial x} = -2\eta u,$$

(5)
$$K\Delta\eta = \frac{d\eta}{dt},$$

équation caractéristique du mouvement. Des équations (3) et (4) formons successivement les relations $\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ et $2\eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}$; on aura

(6)
$$K\left\{\eta \Delta \eta - \left[\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)^2\right] + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial H}{\partial x}\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial H}{\partial z}\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)\right\} = 0,$$

(7)
$$4\eta^3 = \eta \Delta H - \left(\frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial z} \frac{\partial \eta}{\partial z}\right).$$

On remarquera que l'équation (7) est la même que celle qu'on obtient pour un liquide parfait et ne dépend pas, par suite, du coefficient de viscosité K.

Il en sera de même pour l'équation (6) si H est une fonction de η , car on aura alors

(8)
$$\eta \Delta \eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)^2.$$

Mais, en écrivant $H = f(\eta)$, on doit satisfaire aux équations (3) et (4) et obtenir la relation caractéristique (5).

Divisant (3) par (4), on obtient, en effet:

(9)
$$K\left[\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)^2\right] = \eta \frac{d\eta}{dt},$$

et, d'après (8),

$$K \Delta \eta = \frac{d\eta}{dt}.$$

La relation (8) peut s'écrire

(10)
$$\frac{\partial^2 L \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 L \eta}{\partial z^2} = \Delta L \eta = 0.$$

Le logarithme du tourbillon est une jonction harmonique. — L'équation (7) peut s'écrire

$$4\eta = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial H}{\partial \overline{z}} \right)$$

et, d'après (8),

(11)
$$\frac{4\eta}{\Delta\eta} = f''(\eta) = \frac{d^2H}{d\eta^2} = \frac{4\eta^2}{\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial z}\right)^2}.$$

En posant $L\eta = \Phi(\Phi \text{ est une fonction harmonique})$, on aura

(12)
$$f''(\gamma_i) = \frac{d^2 \Pi}{d\gamma_i^2} = \frac{4}{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)^2}.$$

Des équations (3) et (4) on déduit facilement, et d'après (11),

(13)
$$V^{2} = \frac{\left(\frac{dH}{d\eta}\right)^{2} + 4K^{2}}{\frac{d^{2}H}{d\eta^{2}}},$$

Ces relations (3) et (4) donnent enfin

(14)
$$d\Pi = 2K \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} dx - \frac{\partial \eta}{\partial x} dz \right),$$

(15)
$$H = C + 2K \int \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} dx - \frac{\partial \eta}{\partial x} dz \right);$$

cette intégrale curviligne permettra de calculer la charge H en chaque point d'une trajectoire quelconque.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — L'équation fondamentale de la chimie quantique. Note ($^{+}$) de M. Th. De Donder.

Dans cette Note nous montrerons comment on peut déduire de la gravifique einsteinienne l'équation de quantification des systèmes moléculaires comprenant un nombre N quelconque de points massiques électrisés engendrant un champ gravifique $g_{\alpha\beta}$ (α , $\beta = 1, ..., 4$).

Considérons les équations (2):

(1)
$$\int \delta \tau^{(m)} \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{W}^2}{\partial u^{\alpha}} \right) - \left(\frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{W}^2}{\partial x^{\alpha}} \right) \right] + \int \delta \tau^{(e)} \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial u^{\alpha}} \right)^{-} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x^{\alpha}} \right) \right] = \mathbf{0}.$$

(1) Séance du 20 septembre 1927.

⁽²⁾ Th. De Donder, Théorie des Champs gravifiques (Mémorial des Sciences mathématiques, fasc. XIV, Paris 1926, p. 38).

Désignons par $\tau_{\nu}^{(n)}$ et $\tau_{\nu}^{(e)}$ la masse et la charge généralisée du $\nu^{\text{ième}}$ point $(\nu=1,\ldots,N)$. L'équation (1) devient ici

$$(2) \quad \sum_{\mathbf{y}} \tau_{\mathbf{y}}^{(m)} \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{\mathbf{i}}{2} \frac{\partial \mathbf{W}_{\mathbf{y}}^{2}}{\partial u_{\mathbf{y}}^{\alpha}} \right) - \left(\frac{\mathbf{i}}{2} \frac{\partial \mathbf{W}_{\mathbf{y}}^{2}}{\partial x_{\mathbf{y}}^{\alpha}} \right) \right] + \sum_{\mathbf{y}} \tau_{\mathbf{y}}^{(e)} \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{\partial \mathbf{U}_{\mathbf{y}}}{\partial u_{\mathbf{y}}^{\alpha}} \right) - \left(\frac{\partial \mathbf{U}_{\mathbf{y}}}{\partial x_{\mathbf{y}}^{\alpha}} \right) \right] = \mathbf{o}.$$

L'indice ν sert à rappeler qu'on a remplacé les coordonnées x_1, \ldots, x_k par celles du $\nu^{\text{lème}}$ point considéré; de même, u_{ν}^{α} représente les composantes de la vitesse de ce point.

Introduisons la fonction de Lagrange

(3)
$$L \equiv \frac{1}{2} \sum_{\mu} \tau_{\mu}^{(m)} W_{\mu}^2 + \sum_{\mu} \tau_{\mu}^{(e)} U_{\mu};$$

c'est une fonction des 4N variables u^{α}_{ν} et des 4N variables u^{α}_{ν} . Le système (2) prend la forme de Lagrange

(4)
$$\frac{d}{ds} \left(\frac{\partial L}{\partial u_y^{\alpha}} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial x_y^{\alpha}} \right) = 0.$$

Passons aux variables d'Hamilton $p_x^{\vee} = \frac{\partial L}{\partial u_y^2}$; on a la fonction de Hamilton $H = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \tau_{\gamma}^{(m)} W_{\gamma}^2$. Rappelons que $W_{\gamma}^2 = 1$. Il en résulte que l'équation de Jacobi correspondante pourra s'écrire

(5)
$$\sum_{\mathbf{v}} \frac{1}{\tau_{\mathbf{v}}^{(m)}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} g_{\mathbf{v}}^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial x_{\alpha}^{\mathbf{v}}} - \tau_{\mathbf{v}}^{(e)} \Phi_{\mathbf{v}}^{\mathbf{v}} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial x_{\beta}^{\mathbf{v}}} - \tau_{\mathbf{v}}^{(e)} \Phi_{\mathbf{p}}^{\mathbf{v}} \right) - \tau^{(m)} = \mathbf{0},$$

où l'on a posé $\tau^{(m)} = \Sigma_{\nu} \tau_{\nu}^{(m)}$.

Effectuons le changement de fonction

(6)
$$kS = \tau^{(m)} \log \Psi,$$

où k est une constante du système moléculaire considéré. L'équation (5) devient alors

(7)
$$J = \sum_{\gamma} \frac{1}{\tau_{\gamma}^{m}} \sum_{\alpha} \sum_{r} g_{\gamma}^{\alpha\beta} \left(\frac{\tau^{(m)}}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{\gamma}^{\alpha}} + \tau^{(e)} \Phi_{\alpha}^{\gamma} \frac{\partial \Psi}{\partial s} \right) \times \left(\frac{\tau^{(m)}}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{\gamma}^{\beta}} + \tau^{(e)} \Phi_{\beta}^{\gamma} \frac{\partial \Psi}{\partial s} \right) - \tau^{(m)} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial s} \right)^{2} = 0.$$

L'ensemble de configurations de notre système moléculaire engendre un

continuum à 4N dimensions défini par

(8)
$$(\delta s^{\star})^{2} \equiv \frac{1}{\tau^{(m)}} \sum_{\gamma} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \tau^{(m)}_{\gamma} g^{\gamma}_{\alpha\beta} \delta x^{\alpha}_{\gamma} \delta x^{\beta}_{\gamma}.$$

On voit que (8) peut être considéré comme la résultante barycentrique des champs gravifiques $g_{\alpha\beta}$ attachés aux N points de la molécule. Désignons par g^* le discriminant de la forme différentielle (8) et appliquons le principe de la variation

(9)
$$\frac{\delta \left[J\sqrt{(-1)^{N}g^{*}}\right]}{\delta \Psi} = 0.$$

Après quelques réductions, on obtient ainsi l'équation fondamentale relative à la chimie quantique

$$\begin{split} & (10) & \qquad \tau^{(m)} \sum_{\mathbf{v}} \frac{1}{\tau_{\mathbf{v}}^{(m)}} \, \Box_{\mathbf{v}} \Psi - k \sum_{\mathbf{v}} \left(\frac{\tau_{\mathbf{v}}^{(e)}}{\tau_{\mathbf{v}}^{(m)}} \right) D_{\mathbf{v}} \Psi \\ & \qquad \qquad - 2 \, k \sum_{\mathbf{v}} \sum_{\alpha} \left(\frac{\tau_{\mathbf{v}}^{(e)}}{\tau_{\mathbf{v}}^{(m)}} \right) \Phi_{\mathbf{v}}^{\alpha} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{\mathbf{v}}^{\alpha}} + k^2 \left[\left(\frac{\tau_{\mathbf{v}}^{(e)}}{\tau_{\mathbf{v}}^{(m)}} \right)^2 \left(\frac{\tau_{\mathbf{v}}^{(m)}}{\tau_{\mathbf{v}}^{(m)}} \right) \mathbf{F}_{\mathbf{v}} - \mathbf{1} \right] \Psi = \mathbf{0}, \end{split}$$

où nous avons posé

$$(11) \begin{split} \sqrt{(-1)^{N}g^{\star}} \cdot \Box_{\nu} \Psi &\equiv \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}^{\alpha}} \left(\sqrt{(-1)^{N}g^{\star}} \sum_{\beta} g_{\nu}^{\alpha\beta} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{\nu}^{\beta}} \right), \\ \sqrt{(-1)^{N}g^{\star}} \cdot D_{\nu} &= \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}^{\alpha}} \left(\sqrt{(-1)^{N}g^{\star}} \sum_{\beta} g_{\nu}^{\alpha\beta} \Phi_{\beta}^{\nu} \right), \\ F_{\nu} &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} g_{\nu}^{\alpha\beta} \Phi_{\alpha}^{\nu} \Phi_{\beta}^{\nu}. \end{split}$$

Remarquons enfin que la fonction Ψ est imaginaire; l'équation fondamentale (10) est équivalente à deux équations réelles.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Sur la rigidité des liquides.

Note de M.M. G.-P. Arcay et P. Étienne, présentée par M. A. Cotton.

1. Schwedoff (1) a montré qu'une solution de 5⁸ de gélatine dans 1¹ d'eau, placée à chaud entre deux cylindres coaxiaux dont l'un, le

⁽¹⁾ Schwedoff, Journal de Physique, 2º série, 8, 1889, p. 341, et 2º série, 9, 1890, p. 44; Rapports présentés au Congrés International de Physique, 1, 1900, p. 473.

cylindre intérieur, était suspendu à un fil long et fin, possédait après refroidissement et repos de quelques heures la propriété d'équilibrer par sa déformation la torsion du fil; il a indiqué que si la déformation ne dépasse pas une certaine limite et ne dure qu'un moment, l'élasticité est parfaite. Il a en outre signalé que si la déformation dépasse cette limite et dure un certain temps, il naît une déformation résiduelle qui croît avec la durée de la déformation primitive, et que le « ressort » du liquide est proportionnel à sa déformation réelle, différence entre la déformation initiale et la déformation résiduelle; il a enfin essayé de relier théoriquement la rigidité à la double réfraction accidentelle (').

M. Colin (²) a retrouvé le phénomène décrit par Schwedoff pour la solution de gélatine à 5 gr/litre sans toutefois constater que la rigidité s'annule lorsque la durée de la déformation tend vers l'infini, mais il a de plus reconnu que la rigidité croît avec le vieillissement des solutions.

Par un autre dispositif expérimental, M. Michaud (3) a étudié l'influence des acides et des bases sur la rigidité, influence entrevue par M. Colin.

2. L'appareil qui nous a servi ne diffère pas en principe de celui utilisé par Schwedoff, quelques perfectionnements de détail en rendent le règlage plus facile et le maniement plus commode. Les angles de torsion sont mesurés par la méthode de Poggendorff et l'on peut apprécier des torsions de l'ordre de la minute (52").

Le fil de torsion en acier a o^{mm}, o2 et une constante de 130,6 dynes/cm. Le diamètre du cylindre fixe est 78^{mm} et celui du cylindre intérieur suspendu est 58^{mm}. L'appareil complet repose sur un massif en maçonnerie.

En plus des liquides examinés par Schwedoff et Colin : gélatine, glycérine, huile de ricin, huile d'olives, et sirop de sucre, nous avons étudié sous diverses concentrations les pseudo-solutions d'albumine, de caséine, de gélose, d'amidon, de gomme arabique, de silice gélatineuse qui se sont montrées rigides, et l'huile de vaseline, l'eau de savon, une dissolution peu concentrée de caoutchouc dans la benzine, l'acide sulfurique à 3^{mol} et 1^{mo} d'eau, le collodion commercial à 25° pour 1000 et le collodion à 50° pour 1000 (Codex) pour lesquels le phénomène n'a pu être mis en évidence.

3. Nos recherches, dans leur ensemble, confirment les conclusions de

⁽¹⁾ Schwedoff, Journal de Physique, 3e série, 1, 1892, p. 49.

⁽²⁾ COLIN, Comptes rendus, 116, 1893, p. 1251.

⁽³⁾ MICHAUD, Comptes rendus, 174, 1922, p. 1282, et 175, 1922, p. 1196.

M. Colin, sans cependant infirmer tous les résultats de Schwedoff à la condition de donner à l'expression « dans les limites d'une expérience », employée par ce physicien, son sens le plus rigoureux. Dans les limites d'une expérience (2 heures par exemple), la rigidité demeure constante, mais elle croît très rapidement avec le vieillissement des liquides.

Ainsi au cours d'une série d'expériences faites avec une solution de géla-

tine à 5 gr/litre, nous avons trouvé:

Après un repos de	24	heures	 0,029 dyne
» .	-6	jours	 o, o43 »
» ·	11	jours	 o,108 »

et le 13° jour, une torsion du fil de 250 divisions laissait immobile le cylindre, qui se déplaçait le 11° jour pour une torsion de 110 divisions.

4. Parmi les liquides qui, dans nos expériences, se sont montrés non rigides, figurent des corps comme les huiles et le collodion, qui présentent le phénomène de biréfringence accidentelle. Ce sont là, à notre point de vue, des résultats importants, étant donnés d'une part le rôle que l'on a voulu faire jouer à la rigidité dans certaines théories du graissage, d'autre part le fait que Schwedoff, s'appuyant sur des données expérimentales de Kundt, a calculé, par application de sa théorie de la double réfraction accidentelle, le module d'élasticité E du collodion, qu'il a trouvé égal à 542 dynes/cm².

SPECTROSCOPIE. — Multiplets anormaux et intercombinaisons dans le spectre de O II. Note de MM. F. CROZE et C. MIHUL, présentée par M. Cotton.

A. Fowler (†) a reconnu dans le spectre de O II un groupe de combinaisons entre des termes déjà connus 4S , 4P , 4D et un terme nouveau désigné par lui par le symbole X_3 . Quelque temps après l'un de nous (²) a signalé quatre groupes de combinaisons des mêmes termes 4S , 4P , 4D avec des termes que leurs quantiques internes ont conduit à désigner par les symboles X_1 , Y_1 , X_2 et Y_3 .

La classification de ces termes nouveaux suivant la systématique de Hund

(2) C. Mihul, Comptes rendus, 183, 1926, p. 876

⁽¹⁾ A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London, 110 A, 1926, p. 476.

a présenté des difficultés. R. Fowler et Hartree (4) ont pensé que le terme X_3 de Fowler était un multiplet 4 P non résolu correspondant à une orbite 3d de l'électron émissif. Bowen (2) a pensé au contraire que ce multiplet 4 P était représenté par les termes Y_4 , X_2 et Y_3 .

L'étude de l'effet Zeeman nous a permis de résoudre la question. Cette étude a montré d'abord que les coefficients g des termes X_1 , Y_2 , Y_3 et X_3 ont les valeurs suivantes :

Terme.
$$X_1$$
, Y_1 , X_2 , Y_3 , X_3 , X_4 , X_5 ,

Ces valeurs diffèrent de celles qui correspondent à des multiplets normaux. Pour les interpréter, nous avons groupé suivant la valeur de leur quantique interne j les termes qui correspondent à l'orbite 3d dans le couple des systèmes de quadruplets et de doublets du spectre de OII.

j			7	ermes.			
9	⁴ F ₅						
$\frac{7}{3}$	4F4	$^4\mathrm{D}_4$		2F ,			
$\frac{5}{2}$	$^4\mathrm{F}_3$	$^4\mathrm{D}_3$	$^4\mathrm{P}_3$	$^2\mathrm{F}_3$	² D ₃		
$\frac{3}{2}$	4F2	$^4\mathrm{D}_2$	⁴ P ₂		$^{2}\mathrm{D}_{2}$	$^{2}P_{2}$	
$\frac{1}{2}$		$^4\mathrm{D}_1$	4P ₁			2P ₁	

Nous avons remarqué alors que si l'on identifie les termes Y_1, X_2, Y_3 avec les termes $^4P_4, ^4P_2, ^4P_3$, le terme X_4 avec le terme 4D_4 et le terme X_3 avec le terme 2F_3 , les valeurs trouvées pour les coefficients g de ces termes s'accordent avec la règle d'après laquelle la somme des termes de même j d'un même couple de systèmes doivent être les mêmes que si tous ces termes étaient normaux. Les observations de l'effet Zeeman ont montré en effet que les termes 4F sont tous normaux, et qu'il en est de même des termes 4D_4 , $^2D_3, ^2D_2, ^2P_2$.

Les termes X₄, Y₄, X₂, X₃, Y₃ étant ainsi identifiés, nous avons identifié au terme ²F₄ un terme X₄ donné par trois combinaisons avec les termes

⁽¹⁾ R FOWLER et HARTREE, Proc. Roy. Soc. London, 111 A, 1926, p. 83.

^{(2) 1.} S. Bowen, Phys. Rev., 29, 1927, p. 231.

déjà connus ⁴P₃, ⁴D₄ et ⁴D₃. Cela nous a donné le doublet des termes ²F₄, ²F₃ cherché vainement par R. Fowler et Hartree, et nous a permis de compléter le système des combinaisons des quadruplets et des doublets de termes de OII correspondant à l'orbite 3d de l'électron émissif. Celles de ces combinaisons, qui n'ont pas été publiées déjà telles quelles par Bowen, sont données dans les tableaux suivants.

Combinaisons de quadruplets.

λ.	i.	, v.	Combinaison.	λ.	i.	. v.	Combinaison.
4864,87	I	20549,83	$3p^4S_2 - 3d^4D_1$	3883,12	2	25745,20	$3p^4D_4 - 3dD_3(1)$
4856,76	2	20584,14	$3p^4S_2 - 3d^4D_2(1)$	3882,17	5	25751,19	$3p^{4}D_{4} - 3dD_{4}(^{4})$
4856,40	2	20585,66	$3p^4S_2 - 3d^4D_3(^1)$	3864,66	2	25868,21	$3p^4D_3 - 3dD_2(1)$
				3864,42	3	25869,80	$^{1}3p^{4}D_{3}-3dD_{3}(^{1})$
4120,55	3	24261,77	$3p^4P_3 - 3d^4D_2(1)$	3863,49	2	25876,03	$3p^4D_3 - 3dD_4(1)$
4120,27	5	24263,42	$3p^4P_3 - 3d^4P_3(1)$	-3856, 14	2	25925,34	$3p^{4}D_{2}-3dD_{1}$
4119,20	8	24269,73	$3p^{4}P_{3}-3d^{4}D_{4}^{(1)}$	3851,03	1	25959,74	$3p^{h}D_{2}-3dD_{2}(^{1})$
4110,79	4	24319,37	$3p^{4}P_{2}-3d^{4}D_{4}$	- 3850,79	, О	25961,34	$3p^4D_2 - 3dD_3(1)$
4104,99	3	24353,77	$3p^4\mathrm{P_3}$ - $3d^4\mathrm{D_2}(^1)$	3847,89	1	25980,90	$3p^hD_t-3dD_t$
4104,73	6	24355,32	$3p^{4}P_{2}-3d^{4}D_{3}(^{4})$	3842,80	I	26015,37	$3p^{h}D_{1}-3dD_{2}(^{1})$
4103,01	3	24365,32	$3p^{4}P_{4}-3d^{4}D_{1}$				
4097,24	6	24399,83	$3p^4P_1 - 3d^4D_2(^4)$				

Combinaisons de doublets.

λ.	i.	ν	Combinaison.	λ.	i.	. v.	Combinaison.
			$3p^{2}D_{3} - 3d^{2}F_{3}$	4699,21	5	21274,24	$3p^2D_2 - 3d^2F_3$
4705,32	8	21246,63	$3 p {}^{3}D_{3} - 3 d {}^{2}F_{4}$				

Combinaisons de doublets et de quadruplets.

λ.	i.	٧.	Combinaison.	λ.	i.	ν	Combinaison.
3967,44	I	25198,07	$3p^{4}P_{1} - 3d^{2}P_{1}$				$3p^{2}S_{1} - 3d^{4}P_{1}$
3985,46	0		$3p^4P_1 - 3d^2P_2$			28593,76	
4844,97	0	20634,21	$3p^{4}S_{2}-3d^{2}F_{3}$	3474,96	0	28769,10	$3p^{2}S_{1} - 3d^{4}D_{1}$
4112,02	4	24312,09	$3p^{3}P_{3} - 3d^{2}F_{3}$	4752,70	Θ	21034,83	$3p^{2}D_{3} - 3d^{4}D_{3}$
4084,66	3		$3p^4P_3 - 3d^2F_4$			21041,11	
4096,53		24404,05	$3p^4P_2 - 3d^2F_3$	4710,00	4	21225,52	$3p^{2}D_{2} - 3d^{3}D_{3}$
3851,47	0	25956,77	$3p^4D_4 - 3d^2F_4$				
3875,80	0	25793,80	$3p^4D_4 - 3d^2F_3$	2161,45	0	46250,7	$^{13}p^{2}D_{3} - 5s^{4}P_{3}$
3833,08	Ĩ	26081,33	$3p^4D_3 - 3d^3F_4$	2160,27	0	46275,9	$3p^{2}D_{2} - 5s^{4}P_{2}$
3857,16	2	25918,35	$3p^{5}D_{3}-3d^{2}F_{3}$				
3843,57	I	26010,67	$3p^4D_2 - 3d^2F_3$				

⁽¹⁾ Raies déjà classées.

POUVOIR ROTATOIRE. — Dispersion rotatoire naturelle des complexes molybdo-maliques. Note de MM. E. Darmois et R. Descamps, présentée par M. Ch. Fabry.

Dans une série de recherches, l'un de nous a décrit un certain nombre de propriétés des complexes que l'acide malique donne avec l'acide molybdique et les bases. Les plus importants de ces complexes sont : 1° les complexes dextrogyres dont le type est le sel d'ammonium

$$[4\text{MoO}^3, 2\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5]\text{Am}^4 = 5\text{H}^2\text{O};$$

2º les complexes lévogyres analogues au sel de potassium

$$[MoO^3, 2C^4H^5O^3]K^2 + 2H^2O.$$

Le but du présent travail était l'extension à l'ultraviolet des mesures de dispersion rotatoire arrêtées à la raie indigo du mercure; les solutions utilisées sont tellement absorbantes qu'il ne nous a pas été possible de dépasser, même sous l'épaisseur faible de r^{mm},7, la raie ultraviolette 3655 Å du mercure. Les mesures ont été faites à l'aide du spectropolarimètre Cotton-Descamps déjà décrit (¹).

a. Sel dextrogyre d'ammonium. — Solution aqueuse C = 10,000. Température 20°. Les déterminations photographiques ont eù lieu pour les 3 raies 4358, 4047, 3655 $\mathring{\Lambda}$ et sous des épaisseurs respectives de

$$0,5541 (\pm 0,0002) dm$$

pour les deux premières et

$$0,01733 (\pm 0,0005) dm$$

pour la dernière. Des mesures visuelles pour les raies 5780, 5461, 4358 ont permis de raccorder les mesures photographiques actuelles aux résultats déjà obtenus pour le spectre visible. Le tableau suivant donne les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique et du rapport de dispersion pour les raies principales du mercure; l'erreur probable indiquée tient compte des erreurs de lecture et de calibrage des tubes :

$$\lambda \dots 2 \dots 5780$$
, 5461 4358 4047 3655 $[\alpha] \dots 217^{\circ}, 8$ $253^{\circ}, 1$ $495^{\circ}, 2 (\pm 0, 5)$ $649^{\circ}, 5 (\pm 0, 6)$ $1212^{\circ} (\pm 15)$ $[\alpha]_{\lambda} \dots 0,861$ 1 $1,957$ $2,566$ $4,79$

⁽¹⁾ Revue d'Optique, 5, 1926, p. 481-501.

La dispersion est très supérieure à celle donnée par la loi de l'inverse carré. Les valeurs de $[\alpha]$ se représentent bien par une formule à deux termes de Drude de la forme $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$, avec les valeurs suivantes des constantes :

$$A = +1,70,$$
 $B = +54,78,$ $\lambda_1^2 = 0,1281,$ $\lambda_2^2 = 0,0728.$

A titre d'indication, nous donnons les valeurs de $[\alpha]$ calculées que l'on comparera aux valeurs observées ci-dessus :

$$\lambda \dots 5780 \quad 5461 \quad 4358 \quad 4047 \quad 3655 \\ [\alpha]_{\text{cate}} \dots \quad 217,9 \quad 253,04 \quad 495,3 \quad 649,6 \quad 1210$$

b. Sel lévogyre de potassium ($C = 20,000, T = 20^{\circ}$). — Mêmes remarques pour les données photographiques et visuelles :

$$\lambda \dots 5780 \quad 5461 \quad 4358 \quad 4047 \quad 3655 \\ [\alpha] \dots -48^{\circ}, 7 \quad -56^{\circ}, 4 \quad -106^{\circ}, 7 (\pm 0, 2) \quad -140^{\circ}, 2(\pm 0, 2) \quad -236^{\circ}, 6 (\pm 0, 4) \\ \underline{[\alpha]_{\lambda}}_{[\alpha]_{2301}} \dots \quad 0,864 \quad 1 \quad 1,892 \quad 2,487 \quad 4,19$$

La dispersion est nettement inférieure à celle du sel droit. Une formule à deux termes la représente bien avec les valeurs

$$\lambda = +3.58$$
, $B = +10.05$, $\lambda_1^2 = 0.1065$, $\lambda_2^2 = 0.0336$.

Les longueurs d'onde propres, mises en évidence par les formules, sont respectivement :

Sel droit,
$$\lambda_1 = 3580 \, \text{Å}$$
 $\lambda_2 = 2698 \, \text{Å}$ Sel gauche $\lambda_1 = 3264$ $\lambda_2 = 1834$

L'usage des formules du type ci-dessus suppose que l'influence de l'absorption est négligeable dans le domaine étudié; les valeurs de λ_i sont bien voisines de la dernière raie employée et il n'est pas très certain que la condition d'absorption négligeable est réalisée pour cette raie. On doit retenir, en tout cas, de la comparaison des deux dispersions que l'absorption doit avoir une marche très différente pour les deux séries de complexes; ce fait serait intéressant à vérifier directement.

ATOMISTIQUE. — Étude quantitative de a luminescence de la vapeur de mercure excitée par choc électronique. Note de M. Pierre, Bricour, présentée par M. Fabry.

J'ai été amené à déterminer, pour la radiation 2536 du mercure, la relation qui existe entre l'intensité du rayonnement émis et la vitesse des électrons excitateurs. Cette grandeur physique a été définie pour la première fois par Seeliger (¹), sous le nom de fonction d'excitation.

Le principe de la mesure est le suivant :

Une enceinte métallique continuellement évacuée par une pompe à diffusion renferme de la vapeur de mercure à une température connue. Au sein de celle-ci un filament de carbone émet des électrons qui se dirigent vers une grille et une plaque planes toutes deux portées au même potentiel positif par rapport au filament. Les radiations excitées dans l'espace compris entre la grille et la plaque traversent une fenètre de quartz mastiquée dans la paroi de l'enceinte et sont enregistrées photographiquement par un petit spectrographe de grande luminosité. Une série de clichés est prise sur la même plaque en maintenant constante l'intensité du courant électronique et en faisant varier graduellement la différence de potentiel accélératrice. En comparant par les procédés densitométriques habituels les noircissements obtenus à ceux produits par une source ultraviolette d'intensité connue, on peut déduire l'intensité du rayonnement de la vapeur correspondant à une vitesse donnée des électrons, c'est-à-dire (à un coefficient constant près) la fonction d'excitation.

Dans toutes les expériences, la source ultraviolette d'intensité constante était constituée par un arc à vapeur de mercure en quartz fonctionnant sous tension et intensité constantes. L'invariance de ces deux paramètres (obtenue en agissant sur le rhéostat de l'arc et sur le régime de ventilation) est, ainsi que l'ont montré Harrison et Forbes (2), une condition nécessaire de la constance du rayonnement.

L'effet perturbateur dû à la chute ohmique le long du filament est éliminé en employant pour le chauffage de celui-ci le courant intermittent d'un alternateur Villard (3). Un commutateur synchrone porte les élec-

⁽¹⁾ Ann. der Phys., 59, 1919, p. 613.

⁽²⁾ Journal of the Optical Society of America, 10, 1925, p. 1.

⁽³⁾ Comptes rendus, 145, 1907, p. 389.

trodes à un potentiel négatif par rapport au filament et supprime ainsi toute décharge lorsque le courant de chauffage circule. La suppression de tout contact vibrant ou glissant permet d'éliminer les irrégularités de ceux-ci et d'obtenir une émission électronique bien constante.

J'ai tenu compte par des corrections appropriées des différentes causes d'erreur suivantes :

1° Vitesse initiale des électrons. — Lorsque le potentiel accélérateur ne dépasse pas quelques volts, le courant émis par le filament est limité par la charge spatiale à une valeur très inférieure à celle de l'émission thermionique et, seuls, les électrons les plus rapides peuvent franchir la zone de potentiel minimum située entre le filament et la grille. En appliquant entre cette électrode et la plaque un champ retardateur et en étudiant la variation du courant-plaque en fonction de ce paramètre, il est possible de déterminer la loi de répartition des vitesses initiales des électrons capables de pénétrer dans l'espace grille-plaque. Avec un filament de carbone de 2cm de longueur et de o^{cm}, 040 de diamètre chauffé à une température de l'ordre de 2100° K. et une grille plane en toile métallique située à égale distance (ocm, 35) du filament et de la plaque, la courbe figurant la proportion d'électrons possédant une énergie propre donnée (en volts) présente un fort maximum pour 1,10 volt et se confond pratiquement avec l'axe des abscisses pour les valeurs supérieures à 2,0 volts et inférieures à 0,5 volt. L'incertitude provenant de la non-homogénéité du faisceau électronique se trouve ainsi levée et une valeur exacte de la fonction d'excitation peut être obtenue par un calcul simple en partant de la valeur apparente.

2° Effet de charge spatiale. — Dans une Note précédente (¹) j'ai calculé l'influence de la charge spatiale sur la valeur du potentiel à l'intérieur d'un faisceau d'électrons en mouvement. Les résultats obtenus ont permis de déterminer l'intensité du courant électronique au-dessous de laquelle l'effet perturbateur signalé devient inférieur à l'approximation des mesures (10⁻⁵ A: cm² si le potentiel doit être constant à 1 pour 100 près).

3° Transparence de la fenêtre de quartz. — Pendant le fonctionnement de l'appareil, la transparence de la fenêtre de quartz pour les rayons ultraviolets diminue lentement par suite du dépôt sur la face interne de celle-ci d'une très mince couche de carbone évaporé du filament et de microscopiques gouttelettes de mercure. L'importance de cet effet est mesuré périodiquement par la prise de clichés dans des conditions identiques d'excitation.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 183, 1926, p. 1269.

4° Variation de densité de la vapeur. — La température de la paroi la plus froide de l'enceinte est mesurée avec une précision de 4 de degré. On en déduit le nombre d'atomes de vapeur par centimètre cube et par suite la probabilité relative d'un impact entre électron et atome.

La méthode qui vient d'être sommairement décrite est applicable à toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 4000 Å, limite du fond continu produit par le filament. Elle est d'un emploi commode, les durées d'exposition étant de quelques minutes seulement: la précision obtenue est d'environ 5 pour 100.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — Biréfringence électrique du benzile. Note de M. R. de Mallemann, présentée par M. A. Cotton.

Nous avons montré dernièrement que le pouvoir rotatoire des cristaux rhomboédriques actifs analogues au quartz pouvait être évalué théoriquement en fonction de l'anisotropie propre des molécules du corps (+). La détermination expérimentale de cette anisotropie paraît difficile dans le cas de SiO² qui fond à une température très élevée et est insoluble dans les liquides neutres. On sait d'autre part que le benzile C'HECOCOC'HE cristallise dans le système ternaire et possède à cet état cristallin un pouvoir rotatoire du même ordre que celui du quartz (Des Cloizeaux). L'analogie cristallographique du benzile et du quartz a été corroborée par les récentes mesures de Allen; l'examen des cristaux par les rayons X a montré que les molécules du benzile occupaient les nœuds d'un réseau hélicoïdal ternaire, dont les paramètres ont pu être déterminés (2). Il nous a donc paru intéressant de mesurer l'anisotropie de cette molécule organique, dont l'étude électro-optique ne présente pas les difficultés qui existent dans le cas de SiO2. D'après le calcul fait pour le quartz, cette anisotropie doit être assez grande pour entraîner un pouvoir rotatoire de l'ordre observé.

L'anisotropie d'une molécule peut être déduite, par exemple, de l'étude de la biréfringence électrique du corps liquéfié. Il ne paraît pas impossible, a priori, d'observer la biréfringence du benzile fondu (F. 94°). Toutefois, avant d'entreprendre ces mesures un peu délicates, nous avons cherché une indication préliminaire dans l'étude du corps dissous.

(2) Phil. Mag., 7e série, 3, 1927, p. 1037.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 184, 1927, p. 1241, et Rev. gén. des Sciences, 38, 1927, p. 467.

Le solvant doit, bien entendu, être isolant et posséder une constante de Kerr aussi faible que possible; nous avons choisi le benzène $(d_{15} = 0,888)$. Deux condensateurs étalonnés sont montés en parallèle, l'un $(l_c = 99^{\text{mm}}, 0; e = 5^{\text{mm}}, 55)$ est placé dans la solution; l'autre $(l_c = 215^{\text{mm}}, 0; e = 6^{\text{mm}}, 50)$ dans CS^2 , dont la biréfringence donne la valeur du champ.

$$\lambda = 546^{\mu\mu}.$$
Solution.
$$CS^{2}.$$

$$S_{1} c = 20,3; d_{15^{0}} = 0,940...$$

$$-7^{0} 20' + 9^{0} 37'$$

$$S_{1} c = 10,2; d_{15'} = 0,91'_{1}...$$

$$-3^{0} 09' + 12^{0} 10'$$

La réduction de ces résultats bruts donne (')

$$\Gamma_{I}$$
 = -120, Γ_{II} = -41 pour Γ_{CS^2} = +100.

Ces nombres doivent être corrigés de l'effet propre du solvant. Dans la même cuve, à l'état pur, celui-ci donne respectivement + 40' et + 51' pour les champs correspondants. Même en tenant compte de cette correction, on voit que la constante de Kerr de la solution augmente plus vite que la concentration (2). La biréfringence spécifique $[\Gamma]$ croît avec la concentration, résultat qui s'accorde avec la théorie, d'après laquelle la quantité additive serait $\frac{\lceil \Gamma \rceil n}{(n^2+2)^2(\mathrm{K}+2)^2}$; $\lceil \Gamma \rceil$ doit donc augmenter en même temps que la constante diélectrique K. La proportionnalité de Γ à la concentration donnerait d'après I, pour le benzile pur, une constante de Kerr comprise entre — 600 et — 700. D'après ce que nous venons de dire, ce nombre est certainement trop faible. Ces premières expériences ont permis néanmoins d'établir un résultat important : la constante de Kerr du benzile est négative et supérieure en valeur absolue à celles de tous les autres corps négatifs connus. (Par exemple, pour le *chloroforme*, $\Gamma = -100$ environ.) Nous avons montré dans des travaux antérieurs que ce fait devait s'interpréter théoriquement de la manière suivante : la molécule de benzile possède un moment structural (permanent) important et simultanément une forte anisotropie

^(†) Le facteur de réduction des mesures $\frac{l'c^2}{lc'^2}$, calculé d'après les dimensions données, est 1,586; une détermination expérimentale faite en remplissant les deux cuves de CS², nous a donné 1,590.

⁽²⁾ La dispersion pour les raies $546^{\mu\mu}$ et $578^{\mu\mu}$ est $\Delta = \frac{6.66}{6.12} = 1.08$; les solutions colorées en jaune sont trop absorbantes pour permettre l'observation de la raie $436^{\mu\mu}$.

induite (¹). Ce résultat, déduit de l'observation du benzile, est précisément l'hypothèse que nous avions suggérée a priori pour interpréter certaines propriétés électriques et optiques du quartz (²). Il sera d'ailleurs contrôlé et précisé par l'étude directe des constantes diélectriques de nos solutions, qui doit permettre de déterminer séparément le moment structural de l'anisotropie de la molécule.

PHOTOCHIMIE. — L'action du permanganate de potassium sur la plaque photographique et les infractions à la loi de réciprocité. Note (3) de M. Josef Hrdlicka, présentée par M. Ch. Fabry.

On explique les variations de $\gamma = \frac{d\mathbf{D}}{d(\log t)}$ avec l'éclairement en faisant intervenir l'existence d'un seuil absolu de l'éclairement pour les diverses classes de grains. Pour vérisser ceci j'ai cherché à examiner les grains qui n'étaient pas touchés par l'action de la lumière en traitant la plaque par une solution de permanganate acide, de façon à dissoudre les grains que la lumière avait amenés à l'état développable et que le révélateur avait réduits en argent colloïdal.

On faisait varier l'intensité de la source lumineuse à l'aide d'un système de trois polariseurs. Les plaques au gélatino-bromure d'argent Lumière, extra-rapides étaient développées 3 minutes par du méthylparamido-phénol. Pour dissoudre l'argent de l'image réduite on procédait de la façon suivante : après développement et rinçage on traitait la plaque par une solution de permanganate acide (2^g de permanganate de potassium et 10^{cm²} d'acide sulfurique par litre) jusqu'à disparition complète de l'image, puis on rinçait, nettoyait dans une solution de bisulfite de sodium à 2 pour 100, rinçait de nouveau et séchait (tous les liquides à la température 17-18°).

On a constaté que le temps de dissolution de l'argent croît avec la densité. La dissolution se fait de la surface vers la profondeur de l'émulsion et pour la suivre il faut regarder la plaque par transparence. Si, après dissolution complète, on continue à soumettre la plaque à l'action du permanganate, un voile se produit. La grande sensibilité initiale de la plaque est

⁽¹⁾ Ann. de Phys., 10° série, 2, 1924, p. 209; Journal de Phys., 6° série, 6, 1926, p. 28 S; Rev. gén. des Sc., loc. eit., p. 260.

 $^(^2)$ Rev. gén. des Sciences, loc. cit., p. 474.

⁽³⁾ Séance du 25 juillet 1927.

détruite par traitement au permanganate acide. Le coefficient γ est plus grand après la dissolution (de durée de 4 minutes) de l'argent réduit provenant d'un voile préalable (la densité de ce voile était 0,65 correspondant à un éclairement tel que $\log I = -1,248$) et l'écartement entre les deux courbes caractéristiques correspondant à deux éclairements différents est augmenté. Si l'on soumet la plaque à un traitement de durée croissante au permanganate acide avant l'exposition à la lumière et sans développement préalable, le coefficient γ décroît ainsi que la différence des γ correspondant aux divers éclairements. Les infractions à la loi de réciprocité avec la durée croissante diminuent. Ce sont des résultats analogues à ceux que j'ai obtenus par l'action de la phénosafranine (†). Variations de γ :

$\log I_*$	0,000.	-1, 0 68.
Traitement 4 minutes après déve	eloppement:	
Sans l'éclairage préalable		1,29 1,50
Traitement sans développement	préalable :	
Pendant 10 minutes	0,30 0,58	o, i8 o, 34

L'influence du développement préalable s'oppose alors à l'action du permanganate en ce qui concerne la diminution de la sensibilité et de γ . Si l'on traite la plaque entre l'exposition à la lumière et le développement il n'apparaît pas la moindre trace d'image, même après un traitement très court et le développement infiniment prolongé. La destruction de l'image latente est complète.

J'ai essayé alors l'action du permanganate neutre, avec la même concentration que dans la solution acide, pendant τ et 4 minutes. Le permanganate neutre (réactif de faible potentiel de réaction sur l'argent) affaiblit l'image latente et γ , mais sans variation du seuil de sensibilité. L'action du permanganate neutre rend développables les grains que la solarisation initiale avait rendus non développables. Avec un traitement d'une minute par le permanganate on observe un minimum de densité très bien caractérisé, correspondant toujours à un point situé entre la limite au delà de laquelle la courbe n'est plus rectiligne, et le maximum de densité. La densité pour l'image latente normale croît jusqu'à un certain maximum

⁽¹⁾ Ča sopis matematiky a fysiky, 55, 1926, p. 45.

(dans quelques cas ce point coïncide avec la limite de la partie rectiligne), puis décroît, passe par un minimum situé également encore dans la partie de l'image normale et croît de nouveau.

Il semble qu'on pourrait conclure que la solarisation, au moins pour les grains superficiels et les plus sensibles, commence peut-être déjà avant le maximum de la courbe.

Pour une durée du traitement de 4 minutes, ce minimum n'est déjà plus si prononcé et dans quelques cas il apparaît comme un point anguleux. La densité pour le même produit $i \times t$ croît avec l'éclairement. J'ai constaté en général que l'image latente, de la même densité après développement (3 minutes), devient avec l'éclairement décroissant plus susceptible de subir l'action du permanganate neutre. Cette observation est analogue au résultat publié pendant mon travail par E.-R. Bullock (4), pour le ferricyanure de potassium.

On conclut que le permanganate de potassium acide, qui attaque l'argent colloïdal, détruit les germes, constitués d'après S.-E. Sheppard par du sulfure d'argent. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse que l'image latente est formée en partie d'argent métallique. Il faudra étendre ces expériences pour les réactifs qui attaquent l'argent colloïdal mais non le sulfure d'argent.

Pour l'émulsion étudiée j'ai obtenu des γ décroissants avec des éclairements croissants.

Ces résultats inattendus sont tout contraires à ceux obtenus par L.-A. Jones, E. Huse, V.-C. Hall (2) et l'auteur (3) sur d'autres émulsions.

CHIMIE PHYSIQUE. — Application de la spectrographie de fluorescence à l'examen des alcaloïdes en poudre. Note de M. A. Andant, présentée par M. A. Cotton.

Dans une Note précédente (*), j'ai montré qu'on peut construire en employant la spectrographie et l'enregistrement microphotométrique des courbes caractéristiques de la fluorescence des liquides.

⁽¹⁾ Science et Industries photographiques, 7, v, 1927, p. 21.

⁽²⁾ Journal of the Optical Society of America, 11, 1925, p. 319; 12, 1926, p. 321; 13, 1926, p. 443; 14, 1927, p. 223.

⁽³⁾ Loc. cit.

⁽⁴⁾ A. Andant, Comptes rendus, 184, 1927, p. 1068.

G R., 1927, 2º Semestre. (T. 185, Nº 15.)

J'ai cherché à appliquer cette méthode à l'examen direct des produits chimiques en poudre et notamment de ceux qui, comme certains alcaloïdes,

ne peuvent être préparés qu'en faible quantité.

Tout contre la fente d'un spectrographe est placée (inclinée à un peu moins de 45°) une lame de métal noirci, creusée d'une rainure étroite et peu profonde que l'on amène sur l'axe optique du spectrographe parallèlement à la fente. Dans la partie supérieure de la rainure est comprimée une petite quantité de la poudre à étudier; dans la partie inférieure est comprimée une poudre de comparaison. On forme sur la poudre l'image monochromatique de la fente d'un séparateur de radiations éclairé par un arc à mercure type Cotton. Les spectrogrammes sont étudiés au microphotomètre enregistreur Lambert-Chalonge et la comparaison des fluorescences se fait directement sur les courbes obtenues (¹).

Des spectres de fluorescence bien caractérisés et qu'il est encore possible d'étudier au microphotomètre malgré leur faible largeur (o^{mm}, 5) ont été obtenus avec des quantités d'alcaloïde extrêmement réduites et même avec quelques traces de poudre. Ces résultats montrent le précieux avantage de la méthode pour l'étude des produits rares.

Au moyen du séparateur, on peut faire varier la longueur d'onde de la radiation excitatrice; il a été possible de photographier des spectres de fluorescence excités par les raies du mercure 3650, 3130, 2652, 2537 Å, sans atteindre des durées de pose excessives.

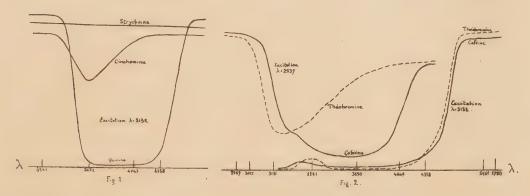
Une première étude a porté sur une série d'alcaloïdes purifiés par cristallisations successives. En même temps que la modification de la fluorescence avec l'état de pureté des cristaux, signalée par Bayle et Fabre (2), j'ai observé les phénomènes suivants :

1° Chaque alcaloïde possède, au moins pour une certaine radiation excitatrice, un spectre de fluorescence caractéristique. Avec la raie 3130, par exemple, la strychnine n'est pas fluorescente; la brucine l'est très faiblement; la cinchonine émet une faible lumière violacée de longueurs d'onde extrèmes, 3450 et 4100 Å, avec un maximum d'intensité resserré autour de 3640; la quinine donne une émission plus intense s'étendant de 3470 à 4850 Å, avec un maximum étalé entre 3700 et 4150 Å (fig. 1).

⁽¹⁾ Les figures 1 et 2 sont les reproductions de telles courbes à l'échelle 4. Aux maxima d'intensité de la fluorescence, c'est-à-dire aux maxima de noircissement de la plaque photographique, correspondent les points d'ordonnées minima.

⁽²⁾ BAYLE et FABRE, J. de Pharm. et de Chimie, 1, 1925, p. 248.

2° On emploie couramment, pour provoquer la fluorescence, la radiation 3650 qu'il est facile d'isoler (lumière de Wood). Dans ce cas, et même parfois avec la radiation 3130, des alcaloïdes différents donnent souvent des spectres de fluorescence semblables se traduisant par des courbes très voisines qui ne permettent aucune différenciation. Par exemple, la caféine



et la théobromine donnent, dans des conditions identiques, avec les raies d'excitation 3650 ou 3130 Å, des courbes fort voisines, ainsi que le montre la figure 2. Si l'on excite la fluorescence avec la radiation 2537, on voit, d'après les courbes, que les deux alcaloïdes émettent une lumière de fluorescence comprise entre 3000 et 4350 Å. Une large région de maximum d'intensité s'étend pour la caféine autour de 3620, alors que pour la théobromine cette région est relativement peu étendue et le maximum se trouve au voisinage de 3190. Les intensités sont, elles aussi, différentes : la théobromine devient moins fluorescente que la caféine quand la longueur d'onde excitatrice diminue.

L'avantage de l'emploi de radiations excitatrices de longueurs d'onde de plus en plus courtes, est de faire apparaître des différences nettes dans les fluorescences ultraviolettes, étudiées par la photographie. Ce procédé étend encore le champ de l'analyse des substances au moyen de leur fluorescence.

CHIMIE MINÉRALE — Sur la purification de la glucine. Note (1) de MM. Ed. Chauvenet et E. Duchemin, présentée par M. G. Urbain.

La glucine impure peut être purifiée par différents procédés, en particulier ceux de Lebeau (2), de Wyrouboff (3), de Havens et Way (4).

Le premier procédé consiste à transformer le produit impur en sels solubles, à éliminer le fer par le ferrocyanure de potassium, à précipiter l'alumine et la glucine et à traiter ces hydrates en suspension dans l'ammoniaque par l'anhydride carbonique. Dans ces conditions, le glucinium seul se dissout sous la forme d'un carbonate double de glucinium et d'ammonium; à l'ébullition, cette solution laisse précipiter du carbonate de glucinium basique.

Wyrouboff purifie le glucinium en traitant la solution concentrée de chlorure par l'oxalate de potassium; ce sel détermine la formation d'un précipité cristallin d'un oxalate double de glucinium et de potassium.

Enfin Havens et Way font agir sur la glucine un mélange de chlore et de gaz chlorhydrique; ces réactifs purifient partiellement le produit puisqu'ils éliminent seulement le fer.

Étant en possession d'une glucine commerciale renfermant 1,5 pour 100 environ d'impuretés se répartissant en fer, aluminium et calcium, nous l'avons purifié au moyen de l'oxychlorure de carbone. On sait que ce produit est un excellent agent de chloruration et nous avons mis à profit la facilité avec laquelle il attaque les oxydes. Des quatre corps composant le mélange, l'oxyde de fer, l'alumine et la chaux se laissent chlorurer très rapidement à la température de 455°, tandis que, dans ces conditions, la vitesse d'attaque de la glucine est faible.

L'opération est simple : on introduit la glucine dans un tube de silice et, pour empêcher l'entraınement de la poudre par le courant gazeux, on place à l'avant et à l'arrière de la substance une plaque en porcelaine perforée. Le tube est chauffé soit au moyen d'une grille à analyse, soit au moyen d'un four à résistance, un couple thermo-électrique Le Chatelier fait connaître la température que l'on règle à 450°.

L'oxychlorure de carbone transforme les oxydes de fer et d'aluminium en chlorures volatils qui vont se déposer dans des flacons placés à la suite

⁽¹⁾ Séance du 8 août 1927.

⁽²⁾ LEBEAU, Comptes rendus, 121, 1895, p. 641.

⁽³⁾ Wyrouboff, Bull. Soc. Chim., 3° série, 27, 1902, p. 733.

⁽¹⁾ HAVENS et WAY, Am. Journ. of Science, 4° série, 8, 1899, p. 217.

du tube en silice, tandis que les chlorures de calcium et de glucinium qui se forment restent fixes. On est averti de la fin de l'opération quand on ne voit plus les vapeurs de chlorures volatils s'échapper du tube.

Dans nos expériences, i heure et demie à 2 heures suffisent pour purifier 50^s de glucine; la substance renfermée dans le tube contient de la glucine, la totalité du calcium à l'état de chlorure et un peu de chlorure de glucinium. On la reprend par l'eau qui dissout les chlorures; on obtient ainsi 80 à 85 pour 100 de glucine tout à fait pure. Il va de soi que la dissolution précédente peut être traitée en vue de la séparation des deux métaux.

CHIMIE ORGANIQUE. — Un exemple d'éther-oxyde d'hydrate de cétone. Acides benzalphényléthylsucciniques et benzylphényléthylmaléiques. Note de M. J. Bougault, présentée par M. Ch. Moureu.

Dans une Note récente (1), j'ai indiqué que l'anhydride (I), résultant de l'action prolongée de l'anhydride acétique sur l'acide (II), étant soumis à l'ébullition avec une solution

aqueuse ou alcoolique de potasse ou de soude, donne naissance à plusieurs acides éthyléniques bibasiques $C^{_{10}}H^{_{18}}O^{_{4}}$ pouvant être représentés par les formules (III) ou (IV) :

$$C^{6}H^{5}.CH = C.CO^{2}H$$
 $C^{6}H^{5}.CH^{2}.C.CO^{2}H$ $C^{6}H^{6}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$ $C^{6}H^{6}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}.H$ (III).

J'ai isolé quatre de ces acides isomères. Trois ont été décrits dans la Note précédente; ils fondent à 161°, 184° et 120° et ont été désignés par les lettres A, B, C.

Le quatrième, que j'appellerai provisoirement acide D, fera l'objet de cette Note.

Cet acide, qui fond à 194°, se rencontre surtout dans les opérations où l'on prolonge l'action de l'alcali. On le sépare des autres isomères présents, tels A et B, par la solubilité plus grande de son sel de calcium. A la vérité le sel de calcium de l'acide C est également très soluble, mais celui-ci n'existe que

⁽¹⁾ Comptes rendus, 184, 1927, p. 1255.

dans les premiers moments de l'opération et se transforme ensuite dans les autres isomères; on ne le trouve donc pas en même temps que l'acide D.

Le mode d'obtention le plus avantageux de ce dernier isomère consiste à partir de l'acide B, que l'on chauffe à l'ébullition pendant 10 heures avec de la lessive de soude étendue de trois fois son volume d'eau. On sépare l'isomère D de l'acide B non transformé en utilisant la grande différence de solubilité des sels de calcium.

L'acide D, fondant à 194°, est insoluble dans l'eau, dans le benzène, le chloroforme, assez soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on cherche à préparer son anhydride par l'action de l'anhydride acétique à 100°, maintenue une demi-heure (car la réaction est plus lente qu'avec les trois autres isomères), le corps que l'on obtient est, en réalité, l'anhydride de l'acide B: il a le même point de fusion et il régénère ce dernier sous l'action des alcalis; ce fait vient apporter une nouvelle relation entre les acides B et D.

Ajoutons que l'acide D, comme l'acide B, n'est pas hydrogénable par l'amalgame de sodium.

Il paraît donc logique d'attribuer à l'acide D la même formule (IV) qu'à l'acide B dont il semble être l'isomère *trans*.

Bien entendu, cet acide D, chauffé pendant 3 heures à l'ébullition avec un excès d'anhydride acétique, retourne comme les trois autres acides A, B, C à l'anhydride générateur (I).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le mécanisme des transpositions moléculaires.

Note (1) de M^{me} RAMART-LUCAS, présentée par M. Jean Perrin.

Utilisant la semivalence de M. Jean Perrin (2), j'ai proposé (3) un mécanisme qui explique certaines transpositions par simple migration d'électrons de valence entre atomes voisins. J'ajoute ici quelques exemples analogues, puis j'aborde les transpositions qui s'accompagnent d'élimination d'eau, d'acides ou de sels. Les conventions ont été indiquées (3); les R sont des H. ou des radicaux monovalents, les Λ et Λ' les molécules initiales et finales, et les α des molécules intermédiaires peu stables.

1. Transposition de Beckmann (Cétoximes \rightarrow amides N. substituées). — La cétoxime A, après influence de certains réactifs, devient (α) peu stable, qui devient à son tour l'amide ou l'imide (A').

(1) Séance du 20 septembre 1927.

(2) JEAN PERRIN, Comptes rendus, 185, 1927, p. 557.

⁽³⁾ Mme RAMART-LUCAS, Comptes rendus, 185, 1927, p. 561.

Isomérisation des oxydes d'éthylène. — Les oxydes (A_1) sont transformés par la chaleur en aldéhydes ou cétones (A_1) , après passage par la forme (α_1) .

R C=N.OH

$$(A)$$
.

 (A) .

2. Transposition pinacolique. — Sous l'influence de certains acides, les glycols bitertiaires ou pinacones perdent H^2O et sont transformés en cétones, avec migration de l'un des radicaux. On supposera la suite de réactions : 1° fixation d'une molécule d'acide HX sur l'un des OH de (A_2) et formation d'un produit d'addition peu stable α_2 ; 2° transformation de α_2 en α_2' avec départ de H^2O ; 3° α_2' perd HX, il se fait α_2'' ayant la forme peu stable (α_4) des oxydes d'éthylène; (A^2) se transforme en cétone (A^2) .

On comprend alors que si l'un des OH est fixé sur un noyau polyméthylénique, celui-ci s'ouvre facilement en donnant une cyclanone. Par exemple le diphényltétraméthylène glycol (I) est transformé en diphénylcyclohexanone (III) (Meerwein) (1), le composé intermédiaire étant (II).

Transformation des amides en amines. — Une solution alcaline de Br transforme une amide primaire d'abord en dérivé bromé-sodé; ce dernier perd ensuite NaBr et il se forme un éther isocyanique qui, en présence d'alcali, se scinde en amine et CO^3 Na². Les différentes phases de la réaction seraient les suivantes : 1° addition de Br + NaOH sur l'amide et formation de (α_3) ; 2° départ de HBr + H²O sur α_3 il se fait α'_3 ; 3° NaBr s'élimine et le reste de la molécule prend la forme A'_3 (éther isocyanique).

Transpositions accompagnant la déshydratation d'alcools. — Certains alcools subissent une transposition moléculaire quand on les déshydrate (la transposition n'a pas toujours une nécessité structurale). Ici encore on supposera pour l'alcool (A_4) une forme peu stable (α_4) de laquelle s'éliminera une molécule d'H²O; une autre molécule peu stable (α'_4) prendra naissance, et c'est cette dernière qui donnera, suivant les conditions de l'expérience, l'un des trois carbures isomères susceptibles de se former.

Bref, la semivalence qui explique les réactions entre molécules explique aussi aisément les transpositions intramoléculaires et l'on comprend que, en raison des activations nécessaires, la nature des

⁽¹⁾ MEERWEIN, Lieb. Ann., 419, 1919, p. 121.

transpositions dépend non seulement des radicaux, mais aussi de la température, de la pression, et du solvant. Quoi qu'il advienne de cette explication, ce qui me semble essentiel est que le même phénomène élémentaire qui permet la réaction entre molécules amenées en présence peut se produire à l'intérieur d'une molécule entre atomes ou radicaux différents, l'explication devant être la même dans les deux cas.

GÉOLOGIE. — Sur la géologie et la métallogénie du gisement de zinc de Cho Dien (Tonkin). Note de M. F. Blondel, présentée par M. Pierre Termier.

L'important gisement de zinc de Cho Dien, qui produit actuellement près de 40 000 tonnes de minerai marchand par an, est situé dans le Haut-Tonkin, à environ 140^{km}, à vol d'oiseau, au nord de Hanoï.

La géologie générale de cette région a été étudiée, il y a quelques années, par M. R. Bourret (¹); une reconnaissance de détail que nous venons d'exécuter récemment confirme pleinement l'analyse qui a été donnée à cette époque.

La formation minéralisée, actuellement exploitée, se trouve dans un horizon calcaire, plus ou moins métamorphique, d'environ 200^m d'épaisseur, et rapporté au Dévonien par M. Bourret; ces calcaires sont compris entre deux séries d'alternances de couches schisteuses et calcaires où la minéralisation n'a pas encore été recherchée systématiquement.

L'ensemble a été considérablement laminé par des charriages rhétiens; postérieurement, il a été disloqué par des failles à direction NE.

L'ensemble des recherches et des exploitations minières, conduites avec beaucoup de méthode, permet de se faire une idée assez nette de la minéralisation de ce massif. En laissant de côté les minerais sulfurés, assez rares, on peut grouper les zones minéralisées en carbonate et silicate en trois catégories qui ont entre elles des relations évidentes.

1° Les fractures. — Il s'agit ici des fractures de direction N-E dont il a été question plus haut. Elles présentent par places des élargissements minéralisés ayant grossièrement la forme de colonnes plus ou moins rapprochées de la verticale. La section horizontale de ces colonnes est naturelle-

⁽¹⁾ R. Bourret, Études géologiques sur le nord-est du Tonkin (Bulletin du Service géologique de l'Indochine, 11, 1, 1922, p. 41 et 234).

ment elliptique; elle a parfois plus de 50^m de longueur dans le sens de la fracture, avec une largeur qui peut atteindre 4 à 5^m dans le sens perpendiculaire.

Le remplissage minéralisé consiste soit en calamine (silicate) plus ou moins compacte, soit en smithsonite, sans qu'aucune loi bien nette permette de se rendre compte de la répartition relative de ces deux minéraux. On peut cependant remarquer que les mélanges du silicate et du carbonate sont rares; et que le carbonate paraît surtout se trouver dans les élargissements les plus considérables où sa présence unit ainsi, au grand avantage de l'exploitant, la qualité à la quantité.

2° Les amas-couches. — Au voisinage de la base des calcaires exploités qui reposent sur une couche schisteuse, on rencontre assez fréquemment des amas assez régulièrement interstratifiés, soit au contact même des schistes, soit assez souvent au-dessus d'un banc calcaire de quelques mètres d'épaisseur qui sépare le minerai du schiste. Ces amas, dont les dimensions sont parfois assez grandes, sont toujours en relation directe avec l'une des fractures de la catégorie précédente.

Ces amas sont presque toujours constitués par de la smithsonite ordinairement très belle et très pure. La seule exception notable serait le gros amas du Fia Kao (ou Pia Khao), formé de silicate, mais que l'on peut également envisager comme une zone particulièrement importante de corrosion, analogue à celles de la catégorie suivante :

3° Les poches. — Les calcaires sont percés d'innombrables poches ou puits, à peu près circulaires et à parois sensiblement verticales sur une certaine hauteur, tandis qu'ils se terminent généralement en pointe conique en profondeur. Certaines de ces poches ont 7 à 8^m de diamètre et plusieurs dizaines de mètres de profondeur. Elles ne diffèrent pas, en réalité, des puits des calcaires ordinaires; comme eux, elles sont remplies d'une argile de décalcification brun rouge; mais cette argile est très fortement minéralisée et contient de nombreux rognons de calamine (silicate). Il est à remarquer qu'aux affleurements et sur quelques mètres de profondeur, on trouve dans ces poches une sorte de brèche composée de fragments de schistes, de quartz et d'hématite, unis par un ciment calaminaire.

L'existence de cette brèche paraît bien montrer que ces poches sont dues à une corrosion des calcaires se propageant de haut en bas.

Ces observations soulèvent toute une série de problèmes intéressants que nous nous proposons de traiter ailleurs d'une manière plus étendue.

GÉOLOGIE. — Sur la nature et l'âge du limon des plateaux au nord-est de La Ferté-sur-Aube. Note de M. E. Bruet, transmise par M. Depéret.

Dans une précédente Note (¹) nous avons signalé le passage latéral très net des ocres rouges d'âge Villafranchien au limon des plateaux. Cette dernière formation n'est pas particulière à la vallée de l'Aujon, elle apparaît également dans la vallée de l'Aube et notamment au nord-est de La Fertésur-Aube où on la suit de l'est de Juvancourt à l'ouest et au nord-ouest de Cirfontaine-en-Azois, reliant ainsi la vallée de l'Aube à la vallée de l'Aujon, avec une différence de niveau de 140^m environ par rapport au thalweg des deux rivières. Les analyses suivantes (²) montrent la profonde analogie qui existe entre le limon de la forêt d'Arc, renfermant des galets Vosgiens et des galets calcaires, ceux-ci d'origine locale, et le limon de La Ferté-sur-Aube renfermant un cailloutis.

Perte au feu 9,5 7,1 Silice totale 69,5 (3) 73,5 (4) Alumine 13,5 12,4
Alumine
Oxyde de fer
Chaux
Magnésie traces traces
Alcalis en K ² O
Acide titanique
Acide sulfurique en SO ³ néant néant
·
99,6 $99,9$

Ces chiffres sont aussi très éloquents lorsque l'on rapporte la silice combinée, l'alumine, le fer, à l'argile vraie. On a alors tous calculs faits : $SiO^2: a=37$ pour 100; b=35,9 pour 100. $Al^2O^3: a=28,2$ pour 100; b=30 pour 100. FeO : a=9,6 pour 100, b=11 pour 100. Le limon composé ainsi de quartz et d'argile, de couleur jaunâtre, repose sur des assises calcaires polies et fissurées, dans un état de netteté remarquable

⁽¹⁾ E. Bruet, Sur le Pliocène supérieur de la vallée de l'Aujon (Comptes rendus, 185, 1927, p. 602).

⁽²⁾ Ces analyses sont effectuées par M. Boulanger.

⁽³⁾ Silice libre: 51,8.

⁽⁴⁾ Silice libre: 58,7.

contrastant vivement avec les roches décomposées ou encore en voie de décomposition des ocres d'Arc. Nous signalons en particulier l'absence complète de concrétions calcaires, mais la présence de limonite lavée et roulée dans le limon. A la surface des roches calcaires du substratum il existe un léger dépôt de calcaire pulvérulent dont le départ met en relief les fossiles affleurant à la surface des roches et contribue ainsi à l'apparence de polissage qui les caractérise. Le contact du limon et des roches calcaires est net et il n'existe pas de trace de passage de l'un à l'autre. Les galets calcaires contenus dans le limon sont parfaitement intacts. Ces caractéristiques pourraient peut-être s'appliquer aux limons (où à certains d'entre eux) signalés par de Cossigny sur la feuille de Chaumont, dans la vallée de l'Aube (en amont de Bar-sur-Aube), de la Renne affluent de l'Aujon, de la Bresse et du Landion affluents de l'Aube, situés à une altitude relative soit de 140^m, soit de 190^m environ.

Pour l'affirmer, il sera nécessaire d'étudier chaque gisement par des fouilles appropriées. De Cossigny indique dans la notice explicative de la feuille que ce limon « sableux ou argilo-ferrugineux » paraît provenir de l'ablation d'argiles ferrugineuses voisines. Sauf en ce qui concerne les « cailloux provenant du calcaire sous-jacent qui paraissent rongés par un liquide dissolvant », absents dans les formations étudiées par nous, nous estimons comme cet auteur que le limon des plateaux au nord-est de La Ferté-sur-Aube (de même que celui d'Arc au contact d'argiles ferrugineuses) provient du remaniement d'argiles ferrugineuses. La présence des galets vosgiens qui dans les ocres n'existent qu'avec les os des mammifères fossiles nous montre l'apport évident d'éléments étrangers. Les observations ci-dessus rendues possibles par les nombreuses fouilles que nous avons effectuées prouvent donc que le limon des plateaux n'est, dans la région étudiée, ni un faciès éluvien dû seulement à la décomposition superficielle des roches et à l'action du ruissellement, ni un faciès éolien. C'est un faciès alluvial auquel l'altération superficielle a dû apporter sa contribution. Nos conclusions sont les suivantes : dans les régions stables et depuis longtemps exondées où coulent actuellement l'Aube (en amont de Bar-sur-Aube) et l'Aujon, il existait au Miocène des terrains altérés composés généralement d'argiles ferrugineuses. Au Pliocène supérieur (Villafranchien) il s'est établi un régime fluvial qui a repris ces argiles ferrugineuses ou autres dépôts altérés, déposé l'ocre rouge et le limon d'Arc, ainsi que le limon de La Ferté-sur-Aube. D'autres vestiges de ces événements paraissent subsister par ailleurs,

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Courbes de croissance et hérédité du caractère précocité à des latitudes très différentes. Note de M. Pierre Lesage, présentée par M. L. Guignard.

J'ai donné les résultats de cultures du *Lepidium sativum* faites en 1926, à des époques différentes de la même année, pour voir si les variations thermiques du milieu n'avaient pas une influence sur la précocité acquise et héritée en plein air après la vie sous châssis, à Rennes (¹). Dans le même but, grâce à l'obligeance de MM. Maire, Fouque, John Russel et de Miss W. E. Brenchley, j'ai pu obtenir trois groupes de cultures complémentaires qui, avec celles de Rennes, m'ont fourni quatre groupes très éloignés les uns des autres en direction N-S.

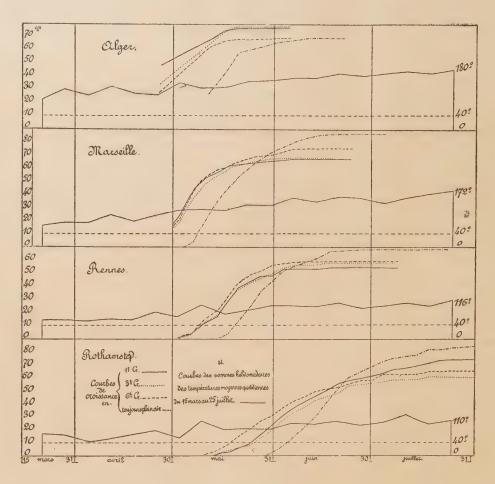
Ces cultures ont été faites en plein air, conformément à un programme commun qui a été suivi par mes collaborateurs dans la mesure où leur possibilité d'action et leurs moyens, très mesurés dans quelques cas, leur a permis de le faire. Les semis ont été faits le 15 mars 1927 à Alger, Rennes, Rothamsted, et le 18 mars à Marseille, avec quatre sortes de graines provenant de mes cultures de 1926, comme il est indiqué dans ce qui suit :

Numéros des cultures de 1926 qui ont fourni les graines des semis	Nombre et ordre des générations		
	successives sous châssis	en plein air après la vie sous châssis	
faits aux 4 stations.	à Rennes.	en 1926.	en 1927.
388	16	0	I re
412	14	2 ^e ·	3e
406	9	5°	. 6e
403	0	∞	∞

On a mesuré, à des dates plus ou moins fapprochées, la taille du plus haut pied dans chaque culture, aux quatre stations, et c'est avec les mesures de cette taille que j'ai construit, dans le tableau ci-après, les courbes de croissance du *Lepidium satieum* des 1^{re}, 3^e, 6^e générations de plein air après la vie sous châssis, et du témoin toujours de plein air (∞). J'y ai représenté aussi les courbes des sommes hebdomadaires des moyennes quotidiennes

⁽¹⁾ Pierre Lesage, Sur la persistance du caractère précocité aux diverses époques de l'année (Comptes rendus, 184, 1927, p. 40).

de température dont les éléments m'ont été fournis par M. le général Delcambre.



Ce qui frappe d'abord, dans ce tableau, c'est que, dans les limites des latitudes explorées, la durée de la période végétative diminue quand la température augmente, accusant ainsi une précocité qu'il faut attribuer à la chaleur. D'après cela, on est en droit de dire que les graines gardent le souvenir de la précocité acquise sous l'influence de la chaleur, par la vie sous châssis, lorsqu'elles donnent des plantes qui la manifestent encore en plein air, c'est-à-dire en l'absence de la cause, après quelques générations de vie sous châssis et, en particulier à Rennes, après un entraînement de deux générations, une seule ne suffisant pas, comme l'a montré un essai spécial fait en 1927, sur le *Lepidium* de mes expériences. Nous verrons,

en 1928, ce que les graines d'Alger et de Marseille donneront dans des régions plus septentrionales, et si l'entraînement d'une seule génération suffit pour y provoquer la précocité.

Ensuite on voit que le caractère précocité persiste aux quatre stations et demeure héréditaire jusqu'à la sixième génération au moins.

En ce qui concerne le rendement final, quant à la taille, il subit des variations qu'on perçoit déjà sur les courbes de croissance, mais que la moyenne de la taille des plantes, dans chaque culture, à la récolte, rend assez intéressantes pour qu'il y ait lieu d'y revenir plus tard.

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — Sur la théorie de l'excitation des nerfs et des muscles par des courants électriques de haute fréquence et de courte durée. Note de M. P. LASAREFF, présentée par M. G. Urbain.

La quantité du sel transporté par le courant électrique pendant le temps dt et accumulé sur la membrane semiperméable (x=0), se trouvant dans le nerf ou le muscle entre des électrodes est égale à $pi\,dt$, p étant une constante et i l'intensité du courant à l'instant t. D'autre part, la quantité diffusée dans le même temps est donnée par $k\frac{\partial C}{\partial x}dt(x=0)$, k étant le coefficient de diffusion et C la concentration du sel.

L'accroissement de concentration à la membrane est donc égal à

(1)
$$dC = pi dt - k \frac{\partial C}{\partial x} dt$$

$$(x = 0).$$

Dans les parties de l'organe comprises entre les électrodes, l'équation de diffusion

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \mathbf{C}}{\partial x^2}$$

doit être satisfaite.

L'intégrale de l'équation (2) vérifiant la condition (1) nous donne la concentration du sel si, au point x = 0, C = A, A étant une constante, nous avons le seuil de l'excitation (1).

Si le temps d'action d'un courant constant est assez grand, ou si les varia-

⁽¹⁾ W. Nernst, Pflüger's Archiv., 122, 1908, p. 275. — P. LASAREFF, Recherches sur la théorie ionique de l'excitation, p. 35-40 et 70, Moscou, 1918 (en français).

tions d'un courant variable sont assez lentes, la diffusion enlève tout le sel déposé et l'on a dans ce cas dC = o; par conséquent,

$$pi = k \frac{\partial C}{\partial x}$$
 $(x = 0)$ et $\frac{\partial C}{\partial t} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$.

Ce sont précisément les équations de M. Nernst, dont l'intégration nous permet de retrouver les lois célèbres de M. Nernst.

Si *i*, dans le cas du courant continu, est très grand, ou si le courant périodique a une période T très courte, le processus de diffusion n'a pas le temps d'agir et il est légitime de le négliger.

On a donc

(3)
$$dC = pi dt \quad \text{ou} \quad \frac{dC}{dt} = pi \quad (x = 0).$$

Deux cas doivent être examinés : $i = a \cos 2\pi Nt$ et $i = i_0 = \text{const.}$

I. Si $i = a \cos 2\pi Nt$, nous avons

$$\frac{dC}{dt} = pa\cos 2\pi Nt \quad \text{et} \quad C = C_0 + \frac{p}{2\pi} \left(\frac{a}{N}\right) \sin 2\pi Nt$$

Le maximum de C est égal à $C_1 = C_0 + \frac{p}{2\pi} \left(\frac{a}{N}\right)$.

Pour le seuil de l'excitation C₁ = A et par conséquent

$$\frac{a}{N} = \frac{2\pi(A - C_0)}{p}.$$

Nous voyons donc que, si un courant produit l'excitation, il en est de même pour tous ceux satisfaisant à la relation $\frac{a}{N} = \text{const.}$

Des expériences récentes de mon collaborateur M. Rsjevkine avec N variant de 50000 à 320000 confirment cette loi.

II. Si $i = i_0$, nous avons

$$C = pi_0 t + C_0,$$

d'où, pour le seuil de l'excitation,

$$i_0 t = \frac{\Lambda - C_0}{P} = \text{const.};$$

i, t doit donc rester constant.

Les expériences de M. Engelmann, dans un certain intervalle de t, confirment également cette loi (1).

⁽¹⁾ Voir Louis Lapicque, L'excitabilité en fonction du temps, p. 38, Paris, 1926.

BACTÉRIOLOGIE. — Les formes filtrantes du bacille de Koch dans la . tuberculose canine. Note de MM. Lesbouyries et Vehge, présentée par M. E. Leclainche.

Nous avons recherché la présence des formes filtrantes du bacille tuberculeux au sein de liquides pathologiques — pleurésie, ascite — recueillis aseptiquement, par ponction du thorax ou de l'abdomen, chez des chiens naturellement infectés.

Nous avons contrôlé la tuberculose spontanée de ces animaux par l'autopsie et nous avons pu mettre, chaque fois, en évidence des lésions spécifiques riches en bacilles de Koch.

Nous avons également recherché, avant toute filtration, soit par les méthodes bactérioscopiques, soit par l'inoculation au cobaye, la présence des germes acido-résistants spécifiques au sein des liquides organiques centrifugés au préalable. Nous avons pu constater leur existence dans les deux cas qui font l'objet de cette Note, aussi bien par la coloration selon la technique classique de Ziehl que par la tuberculisation de cobayes expérimentalement infectés.

Voici le résumé de nos observations:

A. Chien M... atteint de pleurésie séro-fibrineuse. — On retire par ponction de la plèvre 30cm² de liquide louche, fibrineux, ni purulent, ni hémorragique; 10cm² de ce liquide sont centrifugés et le culot de centrifugation, redilué dans 10cm³ de sérum physiologique stérile, est inoculé sous la peau de la cuisse droite de deux cobayes. Ces animaux succombent après 90 et 102 jours; l'autopsie révèle les lésions classiques de la tuberculose du cobaye: chancre au niveau du point d'inoculation; hypertrophie et caséification des ganglions, en particulier des ganglions précruraux et iliaques; hypertrophie et nodules caséeux au niveau du foie, de la rate, du poumon, etc.

Le culot de centrifugation du liquide pleurétique, examiné au microscope, est formé de très nombreux lymphocytes, d'assez rares polynucléaires, de diplocoques colorés par le procédé de Gram et de bacilles de Koch (1 à 2 par champ).

Les 20°m³ de liquide pleurétique restant sont dilués au moyen d'une égale quantité de sérum physiologique stérile, additionnés d'une culture en bouillon peptoné de Pasteurella aviaire (B. avisepticus) et filtrés alors sur bougie Chamberland L3. La filtration se fait sous la simple pression du liquide et dure exactement 15 minutes. Le filtrat ensemencé sur gélose-ascite et bouillon-ascite, pour vérification de la bonne marche de la filtration, est inoculé à quatre cobayes de la façon suivante :

- 2 cobayes reçoivent chacun 5cms dans le péritoine;
- 2 cobayes reçoivent chacun 5cm3 sous la peau de la cuisse droite.

Les milieux solides et liquides ensemencés restent stériles : c'est la preuve que l'opération a été bien conduite.

Malheureusement trois cobayes (un inoculé sous la peau et deux in péritoine) meurent de maladie intercurrente 15 jours après le début de l'expérience, sans qu'il soit possible de déceler, en quelque partie de leur organisme, de bacilles acidorésistants.

Le quatrième cobaye succombe, en très mauvais état, 75 jours après l'inoculation d'épreuve. Cet animal n'a jamais présenté, non plus que les trois autres sujets, d'induration locale, ni de chancre d'inoculation. L'autopsie révèle des lésions caséeuses du ganglion précrural droit, qui atteint le volume d'un gros pois, et une hypertrophie assez notable du ganglion lombo-iliaque droit, de la grosseur d'une lentille. Les ganglions précrural gauche et lombo-iliaque gauche paraissent absolument normaux du point de vue macroscopique.

Les capsules surrénales sont congestionnées et augmentées de volume. Les ganglions mésentériques et rénaux, le foie, la rate, les reins ne montrent aucune lésion. Le poumon présente un piqueté hémorragique peu intense et les ganglions trachéo-bronchiques sont très légèrement hypertrophiés.

La recherche du bacille de Koch est positive en ce qui concerne les ganglions précrural gauche, lombo-iliaque gauche et trachéo-bronchique, négative sur les frottis de foie, de rate, de rein, de surrénales et des autres groupes ganglionnaires, ganglions précrural droit et lombo-iliaque droit en particulier.

B. Chien A... atteint d'ascite. — Les observations et les expériences réalisées avec le liquide d'ascite confirment totalement les essais précédents. A noter, chez les cobayes inoculés, une seulé différence importante : la non-caséification des ganglions au niveau du point d'inoculation du filtrat.

En résumé, ces recherches nous permettent d'affirmer la présence des formes filtrables du virus tuberculeux dans la tuberculose canine. Ce virus filtrable, après inoculation au cobaye, donne à nouveau des formes acidorésistantes qui permettent, en quelque sorte, de fermer le cycle des transformations du bacille tuberculeux.

PATHOLOGIE. — Recherches sur l'anthracose pulmonaire. Note de M. André Jousset, présentée par M. Pierre Bazy.

Les recherches suivantes démontrent que, si l'on en excepte le cas particulier des mineurs, l'anthracose pulmonaire classique est une pure fiction, que l'encrassement progressif de l'appareil respiratoire, si marqué chez le vieillard et qu'on a toujours attribué, à la suite d'analyses insuffisantes, aux poussières et à la fumée des villes n'existe pas. D'après nos analyses, la notion d'anthracose doit faire place à celle de sidérose. Nos recherches ont porté sur des fragments pulmonaires, les uns noirs, les autres incolores (prélevés sur le même poumon) provenant de sujets morts de vieillesse. Désséchés et pulvérisés, ces échantillons révèlent constamment aux analyses des proportions très inégales de fer, et avec des différences d'un ordre de grandeur tel que l'on ne saurait les impûter à une erreur de technique. On peut trouver par exemple :

Fer pour 100g de substance sèche.

Parties	mélaniques		omg, 700
Parties	incolores servant de	témoin	omg, 068

La constance de ces résultats est presque démonstrative de la nature ferrugineuse de la mélanose pulmonaire des vieillards.

Mais l'homologie se poursuit quand on procède à l'analyse, non plus du tissu pulmonaire lui-même mais des éléments cellulaires auxquels les poumons encrassés de noir doivent leur bigarrure caractéristique.

En effet, à la phase initiale de cette infiltration, le pigment est toujours inclus dans de grandes cellules alvéolaires qualifiées du nom de cellules à poussières, et considérées jusqu'ici comme un réceptacle des impuretés atmosphériques, en vertu d'une conception erronée de la pneumoconiose charbonneuse et de la résistance du pigment aux réactifs histo-chimiques.

Or, ayant procédé comparativement à des analyses de crachats mucopurulents, incolores, cendrés ou mélaniques, c'est-à-dire de plus en plus riches en cellules pigmentaires, crachats recueillis simultanément dans un même service hospitalier parisien, chez des non tuberculeux, nous avons constaté que leur teneur en fer croissait en raison de la valeur de la teinte noire:

Fer pour 100g de crachats desséchés.

Crachats blancs ou jaunâtres	10 à 15 mg
Crachats gris cendré	
Crachats presque noirs	jusqu'à 110

La cellule dite à poussières doit donc être considérée non comme un phagocyte protecteur mais comme une véritable scorie ferrugineuse. Nous proposons pour elle le nom plus logique de cellule martiale.

Les notions qui précèdent éclairent le mécanisme, demeuré jusqu'ici bien obscur, des relations de l'anthracose et de la tuberculose.

En procédant à des analyses de même ordre, sur des poumons de cobayes tuberculeux et non tuberculeux, les uns riches, les autres pauvres en cel-

lules à poussières, nous avons trouvé des proportions de fer singulièrement plus élevées dans les premiers que dans les seconds :

Poumons de cobayes (bien expurgés de sang).

Fer pour 100^g de substance sèche (C. sains)...... 160 à 200^{mg}
(C. tuberc.)...... 240 à 290^{mg}

Il semble donc ici que la tuberculose, probablement par la congestion qui l'accompagne, soit génératrice de pigment et qu'il faille dorénavant parler non d'anthracose tuberculigène mais de tuberculose pigmentaire.

La séance est levée à 16h 15m.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 5 septembre 1927.)

Note de MM. F. Gonseth et G. Juvet, Les équations de l'électromagnétisme et l'équation de M. Schrödinger dans l'univers à cinq dimensions :

Page 536, 9° ligne, lire élevé, au lieu de étudié; 15° ligne, lire du champ, au lieu de de champ; page 537, intervertir les lignes 14 et 15 avec les lignes 16 et 17; page 538, 2° ligne, lire $\alpha = \beta = 4$, au lieu de $\alpha = \rho = \psi$.

Dans toute la Note, remplacer \Psi par \psi, et x (sans indice) par x.